

Untersuchung des dynamischen Verhaltens der CO-Oxidation an Pd-Träger-Katalysatoren

von
Karin Möller
aus Büchen

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –
am Fachbereich Biologie/Chemie
der Universität Bremen

Bremen 1984

Untersuchung des dynamischen Verhaltens der CO-Oxidation an Pd-Träger-Katalysatoren

von

Karin Möller

aus Büchen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

am Fachbereich Biologie/Chemie

der Universität Bremen

Bremen 1984

Gutachter: Prof. Dr. N.I. Jaeger

Dr. P.J. Plath

Tag der mündlichen Prüfung: 8.10.1984

INHALT

1. EINLEITUNG	1
2. EINFÜHRUNG	2
2.1. Allgemeine Bemerkungen zur Theorie chemischer Oszillationen	2
2.2. Einige Erscheinungsformen von Strukturbildungen.	5
2.3. Literaturüberblick über die heterogen katalysierten Oszillationen	8
2.3.1 Oszillierende Kohlenwasserstoff-Reaktionen	9
2.3.2 Oszillationen unter Anwesenheit von Ammoniak	13
2.3.3 Die Wasserstoffoxidation	15
2.3.4. Die Kohlenmonoxidoxidation	18
2.3.5 Zusammenfassende Bemerkungen	22
3. EXPERIMENTELLE VORARBEITEN ZUR CO-OXIDATION	25
3.1 Synthese und Analyse der Pd-Na-X-Zeolithe	25
3.1.1 Struktureller Aufbau von Zeolithen	25
3.1.2 Durchführung des Ionenaustausches	27
3.1.3 Die Reduktion der Pd-Zeolithe	27
3.1.4 Analyse der reduzierten Pd-Katalysatoren	31
3.2 Durchführung der CO-Oxidation	34
3.2.1 Experimenteller Aufbau der Apparatur	34
3.2.2 Durchführung und Charakteristik der Messungen	39
3.2.3 Überblick über den vermessenen Parameterbereich	39
4. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE ZUR DYNAMIK DER CO-OXIDATION	42
4.01 Das Umsatzverhalten	42
4.02 Das Hystereseverhalten	45
4.03 Oszillationsmuster mit Selbstähnlichkeit	49
4.04 Einfluss der CO-Konzentration auf die Oszillationen bei verschiedenen Katalysatoren	51
4.05 Einfluss der Temperatur	57
4.06 Übersicht über das dynamische Verhalten im Temperatur/CO Parameterraum	61
4.07 Nichtperiodische Instabilitäten	63
4.08 Einfluss der Katalysatorschüttmenge	63
4.09 Autonome Änderungen der Oszillationsmuster	66
4.10 Periodische Multistabilität	77
4.11 Stabilitätsanalyse der Oszillationsstruktur	87
4.12 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit	90
4.13 Vergleichsmessungen	90

4.14 Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse	92
5. VORSCHLAG UND DISKUSSION EINES REAKTIONSMCHANISMUS	95
5.1 Vorschlag für das Geschehen an einem Pd-Einkristall	95
5.1.1 Diskussion zur Oxidbildung des Palladiums	97
5.1.2 Diskussion zur Reduktion des Palladiumoxids	103
5.2. Vorschlag und Diskussion eines Synchronisationsmechanismus	110
5.2.1 Vorstellungen anderer Autoren zur Synchronisation	111
5.2.2 Vorstellung eines Vorschlages zum Synchronisationsmechanismus	113
5.3 Diskussion der experimentellen Ergebnisse im Rahmen des vorgeschlagenen Modells.	127
5.3.1 Einfluss der CO-Konzentration	127
5.3.2 Einfluss der Pd-Kristallitdichte	128
5.3.3 Abhängigkeit von der Temperatur	130
5.3.4 Weitere experimentelle Beobachtungen	132
6. RECHNERUNTERSTUTZTE AUSWERTUNG DER EXPERIMENTELLEN DATEN	135
6.1. Das Konzept der Attraktoren	137
6.2. Attraktoren und ihre Veränderung beim Übergang zum Chaos	143
6.3 Die Poincare-Abbildung und ihre Anwendung	158
7. ZUSAMMENFASSUNG	178
8. LITERATURHINWEISE	180

UNTERSUCHUNG DES DYNAMISCHEN VERHALTENS DER CO-OXIDATION AN PALLADIUM-TRAGERKATALYSATOREN

1. EINLEITUNG

Nachdem seit mehr als sechzig Jahren das Vorhandensein mehrfach stationärer Zustände bei Oxidationsreaktionen von Wasserstoff, CO, NH₃, Alkoholen, niedrigen Alkanen und Alkenen an vorwiegend Pt- und Pd-Drähten bekannt war, wurde erst in den letzten zwanzig Jahren auch oszillierendes Verhalten an Pt- und Ni-Systemen beschrieben. Diese Katalysatoren lieferten auch auf amorphen Trägern ein ebensolches Verhalten (She 77, Sli 78, Jen 80, Jen 82). Dabei wurden vorwiegend harmonische bzw. Relaxationsoszillationen beobachtet.

Zur gleichen Zeit wurde von Lorenz der Grundstock für das Gebiet der dynamischen Systeme gelegt, indem er zeigte, dass spezielle Lösungen von Differentialgleichungssystemen mit drei Variablen neben oszillierendem Verhalten auch chaotische Zustände beschreiben (Lor 63). Anhand der sich daran anschliessenden intensiven Berechnungen einfacherer Systeme konnten verschiedene Szenarios angegeben werden, die den Weg vom Fixpunktverhalten über eine begrenzte Anzahl von Bifurkationen bis hin zum Chaos vorhersagen (Eck 81).

Experimentell konnten diese Übergänge bereits in hydrodynamischen Versuchen, z.B. den Rayleigh-Benard-Konvektionen (Lib 80), sowie auch in der Chemie, z.B. an der gut untersuchten Belousov-Zhabotinsky-Reaktion nachgewiesen werden (Vid 81).

Das scheinbare Paradoxon eines deterministischen, da über Differentialgleichungssysteme beschreibbaren Chaos' regte in den letzten Jahren vermehrt auch Experimentatoren dazu an, zunächst vielleicht wenig beachtete Ergebnisse genauer zu untersuchen, und evt. eine Beziehung zwischen strukturierten und scheinbar chaotischen Zeitserien aufzufinden.

In der vorliegenden Untersuchung wurde der Versuch gemacht, das dynamische Verhalten an einem heterogenen System in seiner ganzen Vielfalt zu studieren und sie im Rahmen dieser neuen Theorie zu diskutieren.

Im ersten Teil dieser Arbeit werden dazu die experimentellen Befunde beschrieben und ein Vorschlag zur Interpretation der beobachteten Phänomene unterbreitet. Im zweiten Teil soll mit Hilfe von speziellen graphischen Methoden, die im Zuge der Untersuchung der dynamischen Systeme entwickelt wurden, die Möglichkeit des Vorhandenseins eines Szenarios geprüft werden.

2. EINFÜHRUNG

2.1. Allgemeine Bemerkungen zur Theorie chemischer Oszillationen

In der Chemie hat es bereits seit der Alchemie eine Epoche gegeben, in der das Ergründen von chemischen Prozessen sehr stark von allgemeinen Vorstellungen, die weit über die speziellen Fragestellungen hinausgingen, geprägt war. Das mag mit eine Ursache dafür sein, dass viele Chemiker die eigentliche Geburtsstunde der "exakten" Chemie erst mit dem Ende des 18. Jhdts festsetzten, d.h. mit dem Zeitpunkt vollständigen Verschwindens alchemistischen Gedankenguts. Die von den mittelalterlichen Chemikern verbreiteten Ideen beinhalteten oft ein "vermenschlichtes" Bild vom Zusammenwirken der Kräfte zwischen den Elementen und werden heute vielfach als "Irrlehren" abgetan. Trotzdem muss man sehen, dass ein Grundprinzip der Alchemisten, der ewige Kreislauf der Elemente, das Entstehen und Absterben von Qualitäten, verdeutlicht u.a. durch einen sich in den Schwanz beissenden Drachen, eine Auslegung finden kann, die dem heutigen Verständnis der Katalyse nahe kommt. Damals wurde der Katalysator als eine in das Gesamtgeschehen eingebundene Substanz begriffen, und nicht als eine unveränderliche Beigabe zur Reaktion, wie es durch eine Unterscheidung zwischen dem Katalysator und der Reaktion in Definitionen mancher Lehrbücher bis heute zu finden ist (Möl 79).

Das mehr auf die allgemeinen dynamischen Prozesse ausgerichtete Denken wurde jedoch mit dem Entstehen der chemischen Laboratorien verdrängt. Der Erfolg der analytischen Chemie verhalf dem kartesischen Weltbild schliesslich zum Einzug in diese junge Disziplin, und der Reduktionismus, der komplexe Phänomene durch Zerlegung in deren Elementarbestandteile verstehen will, wurde zur Grundlage in der Chemie.

In den letzten Jahren scheint hingegen ein Umdenkungsprozess in Gang gesetzt worden zu sein. Neben der weiterhin noch vorherrschenden analytischen Vorgehensweise in der Forschung geben neue Fragestellungen, wie die nach der Entstehung des Lebens oder nach dem Zustandekommen von Strukturbildungen einer neuen Denkrichtung mehr Raum: der Synergetik oder der Lehre vom Zusammenwirken (Hak 82). Auf diesem Gebiet sollen, wesentlich angeregt durch Hermann Haken und seine Schule, die allgemeinen Prinzipien, die zu einer Kooperation von Untersystemen bis hin zur makroskopischen Strukturbildung führen, untersucht werden. Der Existenz derartiger Erscheinungen auf so vielfältigen Gebieten wie der Biologie, Chemie, Physik bis hin zu gesellschaftlichen Bereichen sollen allgemeine Wirkungsprinzipien zugrunde liegen, die in der jeweiligen Disziplin lediglich ihre spezifische Auswirkung finden.

Die Grundlage für das Versklavungsprinzip von H.Haken bildeten Überlegungen zum Verhalten der Laserstrahlung. Wie von ihm in der Theorie vorausgesagt, findet bei Erhöhung der Energiezufuhr nicht lediglich eine verstärkte Aussendung inkohärenter Lichtzüge statt, sondern es tritt ab einer kritischen Leistung eine Koordination der einzelnen Wellenzüge auf, die den hochenergetischen

Laserstrahl ausmachen.

Die Entstehung derartiger Strukturen wird zurückgeführt auf das Vorhandensein einer begrenzten Anzahl von Ordnungsparametern, die das gesamte Verhalten der untersuchten Systeme bestimmen. Die Ordnungsparameter selbst werden gebildet aus den sich in Konkurrenz befindenden Untersystemen: existiert im überkritischen Bereich ein Untersystem in der für viele andere Untersysteme energetisch begünstigten Lage, dann findet eine Anpassung dieser Untersysteme statt und es entsteht ein Ordnungsparameter oder eine Mode. Bei Änderung eines äusseren Parameters kann diese wiederum instabil werden und ein neuer Ordnungsparameter durch Versklavung der Untersysteme entstehen. Die Entscheidung zwischen zwei zueinander in Konkurrenz stehenden Moden kann schliesslich durch Fluktuationen hervorgerufen werden, es kann jedoch auch zu einer gegenseitigen Verstärkung kommen.

Der wesentliche Gedanke hierbei ist, dass man Systeme mit vielen Freiheitsgraden beschreiben kann über lediglich eine geringe Anzahl von Variablen, die bestimmend sind für die makroskopisch sichtbaren, geordneten Phänomene. Der Schwerpunkt der Synergetik liegt dabei neben der Suche nach Bifurkationspunkten oder den Systembedingungen, wo die Moden sich ändern, auf der Analyse der Art der Übergänge, die in einem komplexen System auftreten können. So stellt sich die Frage, ob es eine bestimmte Abfolge von Strukturbildungen bei Änderung eines Ordnungsparameters gibt, und, wie tatsächlich gefunden wurde, unter welchen Bedingungen ein System welchen Bifurkationsbaum durchläuft. Ob es dabei lediglich wenige, zu verallgemeinernde Möglichkeiten im Ablauf der Übergänge gibt, lässt sich momentan sicherlich weder theoretisch noch experimentell abschliessend beurteilen. Erstaunlich ist jedoch, dass sich dafür bereits Belege aus ganz verschiedenen Experimenten erbringen lassen (s. Kap. 6.).

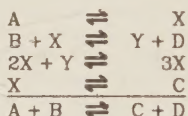
Das theoretische Fundament für die Beschreibung der spontanen Bildung von Struktur in der Chemie wurde mit der Einführung der nichtlinearen Prozesse in die irreversible Thermodynamik von I. Prigogine geliefert (Pri 78). Über die Betrachtung von Nichtgleichgewichtsprozessen in offenen Systemen wurde die Beschränkung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik überwunden, der für isolierte Systeme die ständige Zunahme der Entropie bis zum Maximum, also gerade die "Vernichtung" von Ordnung postuliert. Bei Vorhandensein eines inneren und eines externen Entropietermes in offenen Systemen kann jedoch bei bestimmten kritischen Systemparametern die Entropie des Gesamtsystems abnehmen, trotz Entropieproduktion im Innern.

Das Auftreten der von Prigogine als "dissipative Strukturen" benannten Phänomene wird allerdings erst bei nichtlinearem Verhalten der Systemvariablen weit entfernt vom Gleichgewicht möglich. Die Theorie der dissipativen Strukturen prüft nun unter diesen Bedingungen die Existenz von stationären Zuständen und deren Verhalten gegenüber kleinen Störungen oder Fluktuationen. Aussagen über die Stabilität von stationären Zuständen können dabei bereits über den Verlauf von Zustandsbahnen oder Trajektorien im zeitfreien Variablenraum erhalten werden. So ergeben sich beispielsweise für Systeme mit zwei Freiheitsgraden sechs Arten von Trajektorien: den stabilen/instabilen Knoten den stabilen/instabilen Strudel den instabilen Sattel und den stabilen

Wirbel.

Eine explizite Berechnung in Gleichgewichtsnähe erfolgt über die Linearisierung bezüglich der Abweichung von der Gleichgewichtslage. So können damit bei 2-Variablen-Systemen insgesamt a) das Einlaufen auf einen Gleichgewichtszustand, b) das Entfernen von diesem, c) das Einlaufen über eine gedämpfte periodische Schwingung, d) ebenso das Wegstreben, e) bistabiles oder Triggerverhalten, und f) oszillierendes Verhalten je nach Art der Differentialgleichungen beschrieben werden (Ebe 76). Komplexe Oszillationen oder gar chaotisches Zeitverhalten der Trajektorien kann erst über die Einbeziehung weiterer Variablen erfasst werden.

Mit dem sog. "Oregonator" bzw. dem "Brüsselator" wurde der Versuch unternommen, für chemische Systeme ein allgemeines oszillationsfähiges Reaktionsschema zu entwerfen, dessen Eigenschaften über die Stabilitätsanalyse untersucht werden können. Die für oszillierende Systeme notwendige Nichtlinearität wurde in dem 2-Variablen-System des Brüsselators über die Einführung eines trimolekularen Schritts erreicht (Pri 78):



Derartige Reaktionsmechanismen kommen in der Chemie nur sehr selten vor, so dass das Hinzuziehen eines solchen Terms zumindest sehr fragwürdig erscheint. Die Übertragung der Bray'schen Oszillation bei der Zersetzung von Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Jod und Säure durch Matsuzaki et al. (Mat 74) ist auch nur durch eine starke Vereinfachung des als insgesamt für wesentlich komplexer gehaltenen Mechanismus möglich. Der Oregonator enthält hingegen drei Variablen und einen nichtstöchiometrischen Koeffizienten, womit die essentiellen Differentialgleichungen für die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion beschrieben werden sollten (Fra 78).

In den nichtstöchiometrischen Reaktionen wird von U.F. Franck eine realistischere Möglichkeit für die Beschreibung chemischer Oszillationen gesehen (Fra 78). Ausgehend von Analogien zu periodischen Erscheinungen in elektrischen Schwingkreisen bietet er als Ursache für diese Phänomene - im Gegensatz zu stöchiometrischen - kinetische Rückkopplungseffekte an: d.h. eine Ausgangsgrösse wirkt auf den Eingang des Systems oder das Übertragungssystem selbst direkt zurück. Sieht man von autokatalytischen Vorgängen ab, dann ist für oszillierende Vorgänge in der heterogenen Katalyse die zweite Art der Rückkopplung besonders interessant. Durch die Beeinflussung der Geschwindigkeitskonstanten durch das Reaktionsprodukt wird hier nichtstöchiometrisches, nichtlineares Verhalten erzeugt. Dieser Mechanismus wird z.B. auch von Keil als Erklärungsansatz für die Oszillationen bei der CO-Oxidation herangezogen (Kei 78).

Um einen Oszillationszyklus erklären zu können, stellt Franck das Prinzip der

antagonistischen Rückkopplungen auf. Hier wirken einerseits die schnell verlaufende labilisierende positive Rückkopplung mit der langsamer wirkenden regenerierenden negativen Rückkopplung zusammen. Dabei ist die positive Rückkopplung entweder eine Rückwärtsaktivierung, d.h. die gebildete Komponente wirkt auf die Geschwindigkeitskonstante der Bildungsreaktion beschleunigend zurück, oder die Vorwärtsinhibierung, wo die gebildete Komponente verlangsamend auf die Geschwindigkeitskonstante der abbauenden Reaktion wirkt. Diese Rückkopplungen zeigen nichtmonotone charakteristische Kennlinien. Die negative Rückkopplung beschreibt hingegen die umgekehrten Vorgänge der Rückwärtsinhibierung oder Vorwärtsaktivierung, die eine monotone kinetische Kennlinie im $\frac{dx}{dt}/x$ -Diagramm aufweist. Besteht zwischen beiden Prozessen ein unterschiedliches Zeitverhalten, ist die Voraussetzung für schwingendes Verhalten gegeben.

Das Wesentliche dieser Vorstellung erscheint mir das Zusammenwirken zweier entgegengesetzter Prozesse mit einer Zeitverschiebung zu sein. In der Anwendung besonders auf heterogen katalysierte Reaktionen sollte die Funktion der variablen Geschwindigkeitskonstanten ersetzt werden können durch das Vorhandensein von Speichern, die durch ihre spezifischen Füll- und Entleerungsfunktionen die Nichtlinearität und Rückkopplung gewährleisten.

2.2. Einige Erscheinungsformen von Strukturbildungen.

Ein Grund für das in der letzten Zeit besonders erstarkte Interesse an strukturbildenden Prozessen mag in der Tatsache begründet liegen, dass die Theorieentwicklung auf diesem Gebiet erst sehr spät eingesetzt hat. Erst jetzt, wo man die Vermutung hat, allgemeinen Gesetzmässigkeiten in der Natur oder sogar Gesellschaft auf der Spur zu sein, häufen sich die experimentellen Untersuchungen, die in der Bundesrepublik durch den Forschungsschwerpunkt Synergetik der VW-Stiftung ihre Unterstützung finden.

Bekannt waren derartige Phänomene bereits seit der Jahrhundertwende. Besonders seit auch chaotisches Verhalten in theoretischen Berechnungen als systembedingtes Verhalten und nicht als "Dreckeffekt" oder ähnliches betrachtet wurde, werden diese Erscheinungsformen komplexer Systeme in immer neuen Experimenten bestätigt. Dies ist ein schönes Beispiel dafür, wie theoretische Voraussagen das Vertrauen von Experimentatoren in die eigenen Ergebnisse stärken können.

Um einen kurzen Eindruck über die Vielfältigkeit der Erscheinungsformen von Strukturbildung zu geben, möchte ich aus den verschiedenen Disziplinen einige Beispiele ganz kurz vorstellen.

Ein sehr einfaches und deshalb auch anschauliches Beispiel aus der Physik stellt das Pohl'sche Rad dar. Dabei handelt es sich um einen angetriebenen Oszillator, der durch eine Zusatzmasse eine nichtlineare Rückstellkraft erhält. Je nach Antriebsfrequenz, die lediglich um wenige hundertstel Herz geändert werden muss, kann man unterschiedlichstes Verhalten von Periodenverdopplung bis hin zum chaotischen Hin- und Herschwingen des angetriebenen Rades,

oder sogar Intermittenz beobachten, d.h. die zufällige Störung einer sonst gleichförmigen Schwingung (May 83). Dieser Versuch ist auch als elektronische Schaltung auf Analogrechner übertragen worden. Andere elektronische Schaltkreise mit nichtlinearen Schaltelementen dienten als Modell für Nervenvorgänge (Fra 64).

Weitere, sehr lange bekannte Experimente stammen aus der Hydrodynamik (Vel 80). Die gut untersuchten Benard-Instabilitäten wurden bereits 1900 von Benard beobachtet und später von Rayleigh abgewandelt und auf weitere Strukturübergänge hin untersucht. Im originalen Experiment von Benard beobachtete dieser die Ausbildung von Hexagonen beim Erwärmen einer dünnen Flüssigkeitsschicht. Sie können beim Überschreiten eines kritischen Temperaturgradienten zwischen Boden und Oberfläche der Schicht auftreten, wo der Wärmetransport nicht mehr allein durch Wärmeleitung gewährleistet werden kann und Konvektion auftritt. Wird jedoch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit durch die Verwendung einer geschlossenen Zelle vermindert, wie es z.B. in den Rayleigh-Experimenten geschieht, kann in Abhängigkeit vom Temperaturgradienten die Ausbildung von Konvektionsrollen beobachtet werden, die in zeitabhängige Bewegungen übergehen können.

Ein ähnliches Phänomen wurde 1922 von Taylor beobachtet (Smi 78). Hier befindet sich eine Flüssigkeit zwischen zwei coaxialen Zylindern, von denen sich der innere dreht. In Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit bilden sich die sog. Taylor-Wirbel aus, die ebenfalls in periodische zeitabhängige bis turbulente Schwingungen übergehen können.

Die diesen Experimenten zugrundeliegende Antriebskraft der Konvektion ist ebenso verantwortlich für die Existenz von Passatwinden, Stürmen oder der Wolkenbildung.

In der Biologie tritt die Bedeutung von selbstorganisierten Systemen für Fragen von Leben oder Tod ganz besonders zutage. Zum Beispiel kann die Herztätigkeit durch leichte äussere Störungen bereits in chaotische Rhythmik umschlagen, die tödliche Folgen haben kann. Umgekehrt ist der Übergang zu global periodischen Gehirnfunktionen die Ursache von Krankheitserscheinungen, den Epilepsien. Weiterhin sind zahlreiche Enzymvorgänge für die Aufrechterhaltung von Leben verantwortlich. Hier ist die Glykolyse ein gut untersuchtes Beispiel für rhythmische Vorgänge (Boi 79). Bei der Peroxidase katalysierten Oxidation von NADH wurde auch chaotisches Verhalten gefunden (Ols 77).

Mit die ältesten Untersuchungen, die eine Anwendbarkeit in der Biologie finden können, beziehen sich auf Transportvorgänge an Membransystemen, die als Spannungssoszillationen vermessen wurden und Nerven-, Muskel- oder Drüsenvorgängen sehr ähnlich sind. Sie werden nach ihrem Entdecker auch Teorellsysteme genannt (Fra 67).

In der experimentellen Mathematik gibt es inzwischen eine Vielzahl von Berechnungen, die die verschiedensten Ausprägungen von Strukturbildungen über Differentialgleichungssysteme mit einer niederen Anzahl von Variablen erzeugen. Sehr bekannt sind dabei das Lorenz- und das Rössler-System geworden, die erstmalig verhältnismässig einfache Vorschriften lieferten, mit denen

turbulentes bzw. chaotischen Lösungsverhalten erzeugt werden konnte (Lor 63, Rös 76).

Das einfachste Beispiel, bei dem periodisches Verhalten mit Periodenverdopplung bis hin zum Chaos aufzufinden ist, liefert die sog. logistische Gleichung

$$Y = 4\lambda - X(1 - X) \quad (\text{Hof 82}).$$

Der jeweils vorgegebene Wert λ bestimmt das qualitative Lösungsverhalten nach fortgesetzter Iteration, so dass durch seine Variation die Bifurkationspunkte aufzufinden sind. Dass dabei die Verzweigungspunkte in Abständen auftraten, die einem einfachen Zusammenhang gehorchten, veranlasste Feigenbaum zur Definition der universellen Feigenbaum-Konstante, die für ganze Klassen von Gleichungssystemen charakteristisch sein soll.

Ein wesentlicher Punkt aktueller Forschung ist hier die Frage, wie sich diese Gleichung gegenüber Störungen wie z.B. äusserem Rauschen verhält, und wie das Lösungsverhalten ähnlicher Funktionen aussieht. Dabei wurde z.B. nicht-periodisches Verhalten in Form von intermittenz gefunden, d.h. ein unregelmässiges Auftreten von Störungen in ansonsten laminarer Bewegung, wie man es zuweilen in elektronischen Systemen bemerken kann (May 83).

Die ältesten Beispiele für rhythmisch ablaufende Reaktionsprozesse in der Chemie wurden an Elektroden beobachtet, die besonders intensiv von U.F. Franck und Mitarbeitern untersucht wurden (Fra 54). Dabei handelt es sich vorwiegend um den Auflösungsvorgang von Eisen, Gold, Kobalt oder Zink in Schwefelsäure, Salzsäure oder Natronlauge unter Strom- oder Spannungs-Oszillationen. Ein wesentliches Moment besteht dabei in der Ausbildung von Passivschichten auf den Elektrodenoberflächen und deren Abbau in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration direkt vor der Elektrode. Über die Variation der Diffusionsgrenzschicht mit Hilfe einer rotierenden Scheibenelektrode konnten neben periodischen Oszillationen Periodenverdopplungen und komplexe Muster studiert werden (Möl 78).

Den grössten Bekanntheitsgrad von periodischen Vorgängen in der Chemie hat die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion erreicht. Hier handelt es sich um die Oxidation von Citronensäure mit Bromat in Gegenwart des Redoxpaares $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ in Schwefelsäure. Ein Grund dafür mögen die spektakulären Farbumschläge der durch einen Ferroin-Indikator sichtbar gemachten Übergänge von Ce^{4+} zu Ce^{3+} von rot nach blau sein. Ohne ständige Durchmischung der Reaktionspartner lässt sich dieser Vorgang auch räumlich auflösen als eine vertikal verlaufende Welle im Standzylinder oder als ein wunderschönes Wellenmuster in einer Petrischale. Diese räumlichen Strukturen wurden erstmals von Zhabotinsky 1967 durch eine leichte Abwandlung des Grundrezeptes des von Belousov schon 1959 berichteten Systems gefunden. Seither existiert eine Vielzahl von Arbeiten, in denen das Reduktionsmittel Citronensäure ersetzt wurde durch deren Homologe bzw. verschiedene Ketone, das Oxidationsmittel Bromat durch Jodat und der Elektronenüberträger Ce durch $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$. Eine besonders intensive Untersuchung erfolgte dabei durch Noyes und Mitarbeiter, die schliesslich einen

Reaktionsmechanismus bestehend aus 22 Reaktionsgleichungen und 23 Komponenten aufstellten (Ede 79).

Davon ausgehend schlugen sie das bereits erwähnte 5-stufige Modellsystem für eine mathematische Behandlung vor, das unter dem Namen Oregonator bekannt wurde. In der Zwischenzeit ist auch in diesem System von verschiedenen Autoren komplexes bis chaotisches Verhalten festgestellt worden (Vid 81, Hud 81, Rou 83).

Ein weiteres reaktionsfähiges System im homogenen Medium ist neben der bereits erwähnten Bray-Liebhafsky-Reaktion die Briggs-Rauscher-Reaktion mit den Reaktanden Malonsäure, Kaliumjodat, Wasserstoffperoxid und Mangan(II)-sulfat. Boissonade et al. konnten für diese Systeme verschiedene Zustandsdiagramme aufstellen, wo jeweils ein Reaktionsparameter variiert wurde. Dabei traten Phasengrenzen zwischen a) 2 verschiedenen stationären Zuständen und b) einem stationären und einem oszillierenden Zustand auf, was in ihrer Terminologie als "cross-shaped-phase-diagram" bezeichnet wird. Dadurch könnten die in einem Gebiet dieses Kreuzungsbereichs aufgetretenen Oszillationen als ein Übergang zwischen den instabil gewordenen stationären Zuständen bzw. einem pseudo-oszillierenden Zustand und einem pseudo-stationären Zustand verstanden werden.

Durch Weigel wurde das Verhalten der Reaktionslösung in einem Spektralphotometer bei verschiedenen Wellenlängen und Lichtintensitäten untersucht. Die Ergebnisse gaben Anlass zu der Vermutung, dass auch im homogenen Medium die Oszillationen möglicherweise durch die Entstehung kleiner Molekülverbände hervorgerufen werden (Wei 80). Auch im Falle der Liesegangschen Ringe scheinen Molekülverbände eine Rolle zu spielen. Hierbei handelt es sich um die wechselseitige Diffusion von Bleitionen aus einer Bleinitratlösung und Jodidionen aus einer Kaliumjodidlösung (Kal 83, Fli 74).

Die erste gezielte Synthese eines oszillierenden homogenen Systems wurde 1979 von Epstein et al. unternommen (Eps 83). Sie untersuchte die bisher bekannten Varianten der Belousov-Zhabotinsky- und der Bray-Reaktion und stellte daraus, und aus der Kenntnis, dass die Bedingungen eines autokatalytischen Schrittes und der Hysterese-fähigkeit erfüllt sein sollten, ein System aus Jodat, Arsenit und Chlorit zusammen. Der Erfolg ihres Verfahrens veranlasste sie, weitere Abwandlungen zu untersuchen (Eps 83).

Insgesamt zeigt sich, dass trotz einer grossen Anzahl verschiedener Experimente in homogenen Systemen diese doch in einer Art "Stammbaum" zusammengefasst werden können, wie es von den o.g. Autoren versucht wurde. Danach existieren momentan die Bromat-, Chlorit- und Jodat-Oszillatoren.

Auf die heterogenen Oszillationen möchte ich etwas näher eingehen, da sie sowohl für die zukünftige industrielle Anwendung, als auch für Fragen der Grundlagenforschung aus folgenden Gründen interessant sein können:

- a) Da 90 % aller Reaktionen in industriellen Verfahren über Katalysatoren ablaufen, sind heterogene Oszillationen hier in folgender Hinsicht von Interesse. Zunächst möchte man ein durch Überhitzung der Katalysatorschüttung bei exothermen Reaktionen hervorgerufenen instabiles Verhalten möglichst vermeiden, da sich derartige Prozesse bis zum Reaktorunglück aufschaukeln können. Andererseits könnte man sich eine gezielte rhythmische Reaktionsführung vorstellen, wodurch evtl. höhere Ausbeuten erzielt werden können, oder ein In-Reihe-Schalten einer oszillierenden zu einer sonst energetisch ungünstig verlaufenden Reaktion, so dass diese zu einer höheren Produktivität veranlasst wird.
- b) Über das Studium der heterogenen Oszillationen sollte man mehr Hinweise über die elementaren Schritte der Katalyse erhalten. Hier sind bis heute trotz intensiver Forschung nur relativ wenig verallgemeinerbare Zusammenhänge bekannt, und es wurde von verschiedenen Autoren der Vorschlag gemacht, die Gültigkeit alternativer Reaktionsmechanismen daran zu überprüfen, ob sie in der Lage sind, auch Oszillationen zu beschreiben. Damit wird also die Oszillationsfähigkeit als potentielle Möglichkeit des Systemverhaltens in katalytischen Reaktionen angesehen.
- c) Über das Studium von Oszillationen wird es zunehmend deutlicher, dass ein Katalysator weder allein durch seine Anwesenheit eine Reaktion ermöglicht, noch dass er dabei in seinem ursprünglichen Zustand verbleibt oder als Gesamtsystem ein einheitliches Agieren aller Teilbereiche der Schüttung aufweist. Damit werden neue Ansprüche an die Theoriebildung von Katalyse sowie an die experimentelle Methodik gestellt.

Mit Hilfe dieses Überblicks soll der Stand der Erforschung der heterogenen Oszillationen dargestellt und eine Einordnung der eigenen Ergebnisse ermöglicht werden.

Die heterogen katalysierten Reaktionen, und hier sollen lediglich Gasphasenreaktionen an einer festen Phasengrenze betrachtet werden, lassen sich sehr grob in vier Bereiche einteilen: Oszillationen, an denen Kohlenwasserstoffe beteiligt sind, die Ammoniakoxidation, die Wasserstoff- und die CO-Oxidation. Deutlich wird bereits, dass es sich im Wesentlichen um Oxidationsreaktionen handelt. Eine Ausnahme bildet dabei die als erste oszillierende Reaktion bekannt gewordene, exotherm verlaufende Zersetzung von N_2O an CuO durch Hugo 1968 (Wic 74). Die Reaktion wurde in einem Kreislaufreaktor durchgeführt, und es wurden quasi sinusförmige Oszillationen der Katalysatortemperatur und des Umsatzes bei 630°C gemessen. Die Beobachtungen gaben Anlass zur Aufstellung eines thermokinetischen Mechanismus, in dem die Überhitzung des Katalysators auf die Reaktionsgeschwindigkeit zurückwirkt. Dieser Prozess ist in den folgenden Jahren jedoch nicht weiter untersucht worden.

2.3.1 Oszillierende Kohlenwasserstoff-Reaktionen

Die erste oszillierende Reaktion dieser Art wurde von Hawkins und Wanke 1977 am Beispiel der Ethylenoxidation vorgestellt, die später jedoch im Wesentlichen von der Arbeitsgruppe Vayenas untersucht wurde (Vay 80, 81). Sie verwendeten

einen, auf einem $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ -Träger aufgetragenen Pt-Film als Katalysator, der so gleichzeitig als Elektrode diente, über die die Vermessung des chemischen Potentials über die feste-Elektrolyt-Potentiometrie vorgenommen werden konnte. Darüberhinaus wurde C_2H_4 , CO_2 , O_2 und N_2 über einen Gaschromatographen bzw. die CO_2 -Konzentration kontinuierlich über einen Gasanalysator verfolgt. Dabei wurden zwischen 200-400°C im Sauerstoffüberschuss bei einem Partialdruckverhältnis $P_{\text{E}_7}/P_{\text{O}_2} > 1:3$ simultane Oszillationen der CO_2 -Konzentration und Oberflächenaktivität beobachtet, die in ihrer Form annähernd sinus bis nahezu nadelförmigen bzw. auch chaotischen Schwankungen mit Perioden von 5-360 Sekunden reichten.

Die Oszillationen traten lediglich in einem von dem Partialdruckverhältnis der Edukte abhängigem kritischen Bereich der Oberflächen-sauerstoffaktivität auf, wobei die verminderte Aktivität mit einem erhöhten CO_2 -Umsatz einherging. Aus diesen Ergebnissen wurde folgender Modellvorschlag entwickelt: unterhalb des kritischen Partialdruckverhältnisses der Edukte soll die Ausbildung eines bzgl. der Reaktion weniger aktiven Oberflächenoxids thermodynamisch stabil werden, was sich jedoch beim Überschreiten eines kritischen Wertes auch spontan wieder zersetzt bzw. für die Reaktion wieder zugänglich wird. D.h. das Ethylen der Gasphase reagiert mit dem zuvor als Oxid vorgelegenem Sauerstoff, das Partialdruckverhältnis verschiebt sich unter den kritischen Wert und die Oxidbildung findet statt. Dieser Prozess dauert so lange an, bis das kritische Verhältnis wieder überschritten wird, das Oxid instabil wird und mit dem Ethylen unter Ausbildung einer CO_2 -Nadel-Oszillation wieder abreagiert.

Diese Vorstellung wurde über einen Eley-Rideal-Mechanismus (ER) in Verbindung mit einer Deltafunktion für den notwendigen Schalter für die Oxidstabilität modelliert. Damit konnten zwar die sinusförmigen Schwingungen, jedoch offenbar nicht die komplexen Formen erhalten werden.

Über eine ähnliche Anordnung wie oben beschrieben untersuchten sie erstmalig die Oxidation von Propylenoxid an einem polykristallinen Silberkatalysator (Sto 82). In einem vergleichbaren Temperaturbereich ebenfalls im Sauerstoffüberschuss wurden hier Oszillationen mit einer anderen Charakteristik gefunden: die CO_2 - und Sauerstoffaktivität korrelierten in ihrer Phase und den Extrema, wiesen jedoch leicht unterschiedliche Formen auf. Die Perioden lagen dabei zwischen 3-60 Minuten. Auf Grund der fehlenden Korrelation in der Schwingungsform, der Unabhängigkeit des Oszillationsbereiches von der auf der Oberfläche herrschenden Sauerstoffaktivität und der Beobachtung, dass unter denselben Bedingungen die Oxidation von Propylen, Ethylen oder Ethylenoxid keine Oszillationen ergibt, wird für diese Reaktion ein anderer Mechanismus als bei der Ethylenoxidation angenommen.

Anstelle des Oberflächenoxids wird hier die Umlagerung des Propenoxids zu Polymeren als wesentliche Komponente betrachtet, die instabil werden in Abhängigkeit von einer kritischen Temperatur bzw. einer kritischen Oberflächenbedeckung an Monomeren. So soll über einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (LH) die Abreaktion des adsorbierten Monomeren zum stationären Zustand, die Ausbildung von Polymeren jedoch zu überlagerten Fluktuationen führen. Die Polymerbestandteile sollen dabei so lange relativ unreaktiv gegenüber dem adsorbiertem Sauerstoff sein, wie sie stabil sind.

Sobald sie instabil werden, soll hingegen eine schnelle Verbrennung zu CO_2 und H_2O erfolgen. Daraus wurde eine Modellierung mit einer variablen Geschwindigkeitskonstanten der Polymerbildung versucht, die allerdings nur Relaxationsoszillationen, also keine mit den experimentell gefundenen vergleichbaren lieferte. Nach eigenen Aussagen der Autoren lieferten auch andere Modellrechnungen keine befriedigenden Ergebnisse.

Im Gegensatz zu Vayenas et al konnten von Sheintuch und Luss Oszillationen auch bei der Propylenoxidation, allerdings an einem Pt-Draht, zwischen 175-228°C beobachtet werden (She 81). Sie führten die Reaktion isotherm über die Aufrechterhaltung eines konstanten Widerstandes im Draht, wobei über die dazu notwendige Leistung die Reaktionsgeschwindigkeit berechnet wurde. Die in der Reaktion existierenden Hystereseschleifen konnten durch Temperaturveränderungen zwischen den beiden Zweigen hin- und hergelenkt werden. Ein Verlöschen der Reaktion trat bei einer Störung durch kurzzeitiges Abkühlen sowie bei Verdünnung der Reaktionsgase mit N_2 auf. Die Zündung konnte danach lediglich durch einen Temperaturstoss hervorgerufen werden. Insgesamt wurden hauptsächlich aperiodische Relaxationsoszillationen beobachtet.

Von den Autoren wird dazu eine sehr vorläufige Erklärung gegeben, in der für den aktiven Ast der Reaktion ein "heterogen-homogener" Mechanismus angenommen wird, d.h. die Oxidation zu CO_2 soll auf der katalytischen Oberfläche gestartet werden und danach in der Gasphase weiterablaufen. Auf dem inaktiven Ast soll eine Autoinhibition stattfinden.

Eine derartige Kopplung von Gasphasen und Oberflächenreaktion wurde bereits von Flytzani-Stephanopoulos et al 1980 für die NH_3 -Oxidation angenommen (Fly 80) (s.u.), wobei die Gasphasenreaktion durch die Erwärmung des Katalysators bis zur Entzündung der Gasmischung erfolgen soll. Sollte bei Sheintuch ein ähnlicher Mechanismus vorliegen, so kann von einer isothermen Reaktionsführung kaum noch gesprochen werden.

Von periodischen Konzentrationsänderungen auf porösen Trägermaterialien wie KY-, NaY- und Na-X-Zeolithen wurde von Ukharskii et al bei der Cyclohexanoxidation berichtet (Ukh 81, Sli 84). Beobachtet wurden Schwankungen in der CO_2 und H_2O -Konzentration, der Temperatur sowie mehrerer IR-Schwingungsbanden, die Carbonylgruppen peroxidischer Verbindungen und Carboxylatkomplexen zugeordnet werden. Relaxations- oder harmonische Oszillationen traten in einem Temperaturbereich von 180-260°C auf, wobei die Amplituden mit steigender Temperatur abnehmen.

Dabei soll eine Kopplung zwischen Transport- und chemischen Geschwindigkeitsprozessen ebenso wie eine zuvor angenommene Gasphasenreaktion ausgeschlossen sein. Der Oszillationsvorgang soll vielmehr in einer reversiblen Adsorption des Cyclohexans am Zeolithen und einer Bildung von Sauerstoff-Kohlenwasserstoff-Komplexen bestehen, die anschliessend zerfallen. Der Zerfall soll einhergehen mit einer Temperaturerhöhung des Katalysators, was wiederum die Desorption des adsorbierten Cyclohexans und damit den Stop der Komplexbildung bedingt. Dieses Modell wurde über die Berechnung eines Differentialgleichungssystems überprüft, das für weite Bereiche der

beobachteten Phänomene Gültigkeit besitzen soll.

Von Tsotsis et al werden Oszillationen während der Fischer-Tropsch-Synthese an Eisen-beladenen Zeolithen, an Fe-ZSM5 sowie an Co-ZSM5 Katalysatoren zwischen 275-330°C beschrieben (Tso 82). Dabei traten sinusförmige Schwingungen mit Perioden von mindestens einer Stunde und 200°C Amplituden der Katalysatortemperatur auf. Genaue Angaben über das Existenzgebiet dieser Oszillationen konnten offenbar kaum gemacht werden, da diese mehr zufällig nach ganz unterschiedlichen Manipulationen in der Reaktionsführung auftraten. Dabei wurden Produktschwankungen von CO₂ und Methan um 180 Grad phasenverschoben zu den Temperaturschwankungen beobachtet. In einem Mikroreaktor konnte dieses Verhalten nicht erzeugt werden.

Da bisher keine einheitlichen Vorstellungen zum Mechanismus der Fischer-Tropsch-Reaktion existieren, und die Reaktion ausserdem unter Bedingungen geführt wurde, wo Transporteffekte wahrscheinlich sind, lehnen die Autoren die Aufstellung eines eindeutigen Modells ab. Sie stellen lediglich einen Vorschlag mit 12 Reaktionsgleichungen auf, in dem alle Teilschritte der H₂- wie auch der CO-Oxidation ohne Berücksichtigung der Transporthemmung enthalten sind.

In der eigenen Arbeitsgruppe wurden an Ni-Na-X-Zeolithen während der Fischer-Tropsch-Reaktion ähnliche Beobachtungen gemacht, die auf Oszillationen hindeuten (Schr 83).

In neuester Zeit wurde auch die Oszillation bei der Methanoloxidation an Pd-dotierten X-Zeolithen festgestellt (Sve 84). Diese Untersuchungen gehen zurück auf die Beobachtungen von Produktschwingungen dieser Reaktion an amorphen Pd-Trägerkatalysatoren, die dort jedoch in einem ganz anderen Temperaturbereich von 80-90°C und anderer Charakteristik gefunden wurden (Jae 81, Hab 84). Es traten dabei Oszillationen auf einem unteren Temperatur- und damit Umsatzniveau mit schnellen Zündspitzen bzw. grosse Blockschwingungen als Einbrüche von einem oberen Temperaturniveau aus auf, die jedoch auch in Langzeitversuchen durch eine langsame Alterung des Katalysators selbständig ineinander übergehen können.

Anhand der Verfolgung der Katalysatortemperatur und der diskontinuierlichen Produktanalyse über einen Gaschromatographen wurde dazu ein Reaktionsmechanismus aufgestellt, der dem simultanen Anstieg von Temperatur und CO₂-Produktion mit einer nachgelagerten H₂O-Entwicklung Rechnung trägt. Dabei soll eine dissoziative Adsorption von Methanol am Pd-Korn stattfinden, das, erzwungen durch den hohen, über Koadsorption von CO und H₂ hervorgerufenen virtuellen Wasserstoffpartialdruck auf der Oberfläche den Phasenübergang zum Palladiumhydrid vornimmt. Die dadurch bedingte verstärkte Abreaktion des CO zu CO₂ führt neben der Verarmung der Oberfläche an CO zu einer starken Temperaturerhöhung, die wiederum die Rückbildung zum Pd-Metall unter Abreaktion des Wasserstoffs zu Wasser zur Folge hat. Der Wärmetransport zu Nachbarkristalliten kann jetzt diese dazu veranlassen, den kritischen Wert für einen Phasenübergang zu überschreiten.

In der neueren Arbeit zu dieser Reaktion am zeolithischen Träger wurden Oszillationen zwischen 40-80°C Reaktortemperatur beobachtet, die bei abnehmender

Methanolkonzentration von quasi harmonischen, teilweise durch Überlagerung zu toroidal verformten Schwingungen zu Relaxationsoszillationen übergehen. An diesen konnte, unterstützt durch Fourier-Analysen, ein Übergang von einer 1-Peak-Periode zu einer Periode 2 und zum anschliessendem aperiodischen Verhalten gefunden werden. Hier treten wesentlich kürzere Perioden von 30-190 Schwingungen pro Minute auf, als am amorphen Träger. Erneut konnte eine simultane Veränderung der Temperatur und CO_2 -Konzentration nachgewiesen werden.

Ein Erklärungsansatz für diese Beobachtungen geht von zwei gekoppelten Oszillatoren durch eine Wechselwirkung zwischen inter- und intrakristallinen Vorgängen aus. Dabei soll im Inneren der Hohlraumstruktur der Zeolithe eine Solvatisierung der Na-Ionen durch das, bei der Oxidation entstehende Produktwasser stattfinden, die damit die Zugänge zu diesen Hohlräumen verstopfen. Durch anschliessende Diffusion an die Oberfläche erfolgt die Regeneration des Katalysators. Als wesentlich für die Form der Oszillationen wird demnach die Stärke der Oszillatoren angenommen, die über die Diffusion abhängen von z.B. dem Eduktangebot, der Strömungsgeschwindigkeit oder der Temperatur, und die durch ein günstiges Verhältnis zueinander eine Schwebung ergeben können.

Insgesamt scheint es bei den Kohlenwasserstoff-Oszillationen mit zunehmender Anzahl der C-Atome immer schwieriger zu werden, einen Mechanismus vorzuschlagen. Dass jedoch sogar bei der Fischer-Tropsch-Reaktion diese Phänomene auftreten, gibt Anlass, die bisherigen mechanistischen Vorstellungen zu dieser Reaktion zu überdenken.

2.3.2 Oszillationen unter Anwesenheit von Ammoniak

Dieser Reaktionstyp wurde in der Arbeitsgruppe von Schmidt untersucht. Die Oxidation von NH_3 an Pt-Rh-Netzen war schon aus industriellen Verfahren bekannt für das Auftreten von sog. "Flackerprozessen". Die Autoren verwendeten in ihren Arbeiten Pt-Drähte bzw. -Bleche (Fly 80, Tak 83). Oszillationen wurden dabei in einem Temperaturbereich von 60-400°C nur im Überschuss von NH_3 mit Perioden von 2-2000 Sekunden beobachtet. Es traten sehr unterschiedliche Formen von regelmässigen bis chaotischen, 1-Peak-Perioden bis mehrfach-Peak-Perioden der Katalysatortemperatur auf, wobei die letzten vorwiegend an Blechen gefunden wurden. Oberhalb von 300°C Reaktortemperatur konnten dabei Amplituden bis über 600°C durch die Entflammung des Reaktionsgases beobachtet werden. Starke Gedächtniseffekte wurden deutlich bei Langzeitversuchen, in denen ein zunächst komplexes Muster langsam in ein einfacheres überging, das lediglich durch Ausheizen im Reaktionsgas wieder auf den ursprünglichen Reaktionszustand zurückgebracht werden konnte (s. Anhang). Ebenso zeigte ein bereits länger oszillierender Katalysator plötzlich auch unterhalb von 60°C schwingendes Verhalten. Durch Verdünnen des Reaktionsgases wurden komplexe Schwingungen in einfache überführt, und die Zugabe des Reaktionsproduktes Wasser bis zu 2 % führte zu völlig chaotischem Verhalten.

Die Beobachtungen werden in einem schon erwähnten homogenen-heterogenen Reaktionsvorschlag zusammengefasst: dabei soll durch die starke Wärmeentwicklung bei der Abreaktion zu entweder Stickoxid oder N_2 und Wasser an der Phasengrenze die Temperatur so stark anwachsen, dass eine homogene Gasphasenreaktion ausgelöst wird, die die Katalysatoroberfläche von Reaktanden freihält. Dadurch sinkt dort die Temperatur, die homogene Reaktion erlischt und der Rücktransport der Reaktanden an die Oberfläche löst erneut die heterogene Reaktion aus. Die dabei vorhandenen Wärme- und Massetransportgradienten sowie die Konvektion sollen durch eine Beigabe von N_2 in ihrer Auswirkung abgeschwächt werden und einfache Oszillationen hervorrufen, während die Zugabe von Wasser diese verstärkt. Die deutlichen Gedächtniseffekte und der Einfluss der Katalysatorbehandlung wird mit der Existenz langsamer Oberflächenprozesse erklärt, die weniger auf eine morphologische Veränderung über die Oberflächenvergrößerung, als vielmehr über die Ausbildung von Oxidschichten stattfinden sollen. Diese Annahme wird ausserdem durch die ausschliessliche Existenz von Oszillationen bei einem Überschuss an NH_3 bestärkt, da der endotherme Zerfall zu N_2 und H_2 zur Reduktion der Oberfläche und zu einer anschliessenden exothermen Abreaktion führen soll.

Ebenfalls in dieser Gruppe wurde die Reduktion von NO durch NH_3 an Pt-Draht in einer isothermen Reaktionsführung untersucht (Tak 83). Eine oszillierende Abreaktion zu N_2 , N_2O und H_2O wurde bei 360-550°C lediglich bei stöchiometrischen Verhältnissen von P_{NO}/P_{NH_3} allerdings auch unter nichtisothermen Bedingungen gefunden. Unterschiede zum isothermen Ablauf treten bei nichtisothermen Bedingungen darin auf, dass die N_2 -Produktion lediglich 1-Peak-Perioden bei gleichzeitiger 2-Peak-Periode für N_2O aufweist. Ausserdem sind diese insgesamt komplexer. Auch hier wurde, wie bei der NH_3 -Oxidation je nach Dauer bzw. Temperatur der Katalysatorvorbehandlung oszillierendes Verhalten erst nach einer Induktionsperiode beobachtet.

Zur Erklärung wurde ein vorläufiger Reaktionsmechanismus aus 7 Schritten vorgeschlagen, in dem sowohl für die N_2 als auch für die N_2O -Reaktion LH-Abläufe neben weiteren Umlagerungsreaktionen auf der Oberfläche angenommen werden. Dieses System liefert lediglich stationäres und einfaches oszillierendes Verhalten, und soll durch die Einführung weiterer adsorbierter Spezies und vom Bedeckungsgrad abhängiger Phasenübergänge ergänzt werden, womit ein komplexes Lösungsverhalten erzeugt werden soll.

2.3.3 Die Wasserstoffoxidation

Die wohl neben der CO-Oxidation am besten untersuchte oszillierende Reaktion ist die Wasserstoffoxidation, die, wie die zuerst genannte, ebenfalls in der Wicke-gruppe ab 1970 untersucht wurde (Beu 72, Wie 80). Dabei wurde in einem einzelnen Pt-Trägerkatalysatorkorn ein Thermoelement eingebracht, mit dem die Temperatur während der Reaktion verfolgt werden konnte. In einem Bereich von 2-8 % H_2 in Luft konnten bei 30-130°C Gaseinlasstemperatur einfache simultane Oszillationen der H_2O -Produktion und der Temperatur mit Perioden von 20-50 Minuten verfolgt werden. Über die Variation des Sauerstoffgehalts wurde eine Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt. Aus TPD-Messungen wurden zwei verschiedene Oberflächenspezies des Sauerstoffs bei verschiedenen Temperaturen ermittelt, wobei die bei hohen Temperaturen gebildete inaktive Komponente als ein Vorläufer für ein Oberflächenoxid als Teilhaber an den Oszillationen diskutiert wurde.

Insofern wurde für die Reaktion bereits sehr früh ein Mechanismus vorgeschlagen, in dem neben der schnellen Hauptreaktion, der Oxidation von H_2 über die adsorbierten Spezies, durch die entstehende Wärmemenge die blockierenden Sauerstoffstellen in einer Nebenreaktion erzeugt werden sollen, die wiederum durch eine Reduktion abgebrannt werden können. In Abhängigkeit von der Temperatur ist dabei entweder die Blockierung oder die Regeneration der schnellere Prozess.

Im Gegensatz dazu liefern Belyaev et al ein weniger überzeugendes mathematisches Modell für ihre experimentellen Untersuchungen (Bel 76). Sie sehen über Kontaktpotentialdifferenzmessungen (KPD) an Nickelfolien Oszillationen im Überschuss an H_2 , an Pt-Drähten und -Platten jedoch im Überschuss an Sauerstoff, wobei in der ersten Reaktion die Maxima und Minima der KPD- und Umsatzschwankungen gegeneinander, an Pt jedoch miteinander schwingen. An Pd-Drähten wurden keine Oszillationen festgestellt.

Diese Unterschiede werden von ihnen nicht erklärt, und es wird ein Modell vorgeschlagen, in dem ein LH-Mechanismus angenommen wird, in dem die Geschwindigkeitskonstanten von den jeweiligen Oberflächenbedeckungsgraden der beiden Komponenten abhängen. Danach soll bei zunehmender Menge adsorbierten Sauerstoffs die Reaktion verlangsamt werden, d.h. die Oberfläche läuft voll mit adsorbiertem O und H bis zu einem kritischen Wert, ab dem die Reaktion diese wieder freibrennt. Da hiermit keine langsamen Oszillationen beschrieben werden können, schlagen sie vor, dass eine Lösung von entweder H oder O im Metall als langsamer Prozess in die Reaktion miteinbezogen werden soll.

Ebenso unbefriedigend sind Ausserungen von Zuniga und Luss in einer früheren Arbeit (Zun 78). Sie messen Oszillationen bei isothermer Reaktionsführung an Pt-Drähten bei 85-150°C im Sauerstoffüberschuss mit Perioden von 36-63 Minuten. Sie stellen zwar eine Reproduzierbarkeit im Umsatz, jedoch eine Vielfalt von Oszillationsformen in Abhängigkeit von der Geschichte des Drahtes fest. Der Ersatz des Trägergases N_2 durch Ar bzw. He führte entweder zu längeren Perioden oder sogar zum Erliegen der Oszillationen.

Der Tragergaseinfluss steht im Widerspruch zu Ergebnissen anderer Autoren und für die Abhängigkeit des Existenzgebietes der Schwingungen von der Strömungsgeschwindigkeit haben sie keine Erklärung. Chaotische Schwingungen sollen ihrer Meinung nach durch eine ungenügende Synchronisation der grossen Anzahl der in die Reaktion einbezogenen aktiven Stellen bewirkt werden.

Wesentlich aufschlussreicher sind die 1980 erschienen Artikel von Luss und Koautoren (Raj 80, Kur 80). Anders als Belyaev finden sie auch an Pd-Drahten bei Sauerstoffüberschuss zwischen 85-145°C unter isothermen Reaktionsbedingungen im Durchflussreaktor autonome Änderungen in der Reaktionsgeschwindigkeit. Dabei treten Relaxationsoszillationen mit Perioden von 15 Minuten bis 3 Stunden auf, die in grossen Bereichen unabhängig sind von der Sauerstoffkonzentration, der Durchflussmenge und der Orientierung und Länge des Drahtes. Daneben treten auch Multipeak- und chaotische Oszillationen auf, die sich zwar nicht in ihrer Amplitude und Form, jedoch in ihrer Periode mit der Zeit ändern. In dem Oszillationsbereich wird bei Konzentrationsänderung im Gegensatz zu dem sonstigen Verhalten lediglich trüges Antwortverhalten beobachtet, was zeitweilig erst nach mehreren Stunden oder sogar Tagen zu einem stabilen Verhalten führt.

Über KPD-Messungen wurden von ihnen auch Schwingungen der Oberflächenzustände einer Ni-Scheibe zwischen 160-400°C, jetzt allerdings im Wasserstoffüberschuss, gefunden. Einfache Oszillationen traten hauptsächlich im Bereich der Massetransportbegrenzungen auf, die in Multipeak- und chaotischen Oszillationen bei Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit übergingen. Die Perioden lagen im Minutenbereich. Anders als in ihren Untersuchungen an Pt-Drahten konnte hier kein Unterschied beim Austausch von N_2 durch Ar beobachtet werden. Wie schon mehrfach erwähnt, traten auch hier starke Gedächtniseffekte auf. Über die KPD-Messung wurden die Adsorptionszustände von H_2 bzw. O_2 analysiert, die die Grundlage für die Modellannahme zur Erklärung der Oszillationen bildete.

Da sich das Oberflächenpotential von adsorbiertem H_2 und O_2 bzw. des von NiO durch eine Vorzeichenänderung unterscheidet und somit gut charakterisierbar ist, wird die Existenz eines Oberflächenoxids postuliert, das durch die Adsorption von Wasserstoff über die Ausbildung von OH-Gruppen zu H_2O reduziert werden soll. Da am Ende eines Reduktionszyklus das KPD-Potential wiederhergestellt werden konnte, soll dieser Prozess vollständig reversibel ablaufen. Aus der Existenz von sowohl "verdünnten", wesentlich reaktiverem Ni_mO (m ungefähr 3), als auch von NiO wird im Einzelnen folgender Mechanismus diskutiert: durch einen langsamen Platzwechsel zwischen Ni und adsorbiertem O entsteht Ni_mO . Die dadurch entstehenden Ni-Kationen auf der Oberfläche führen bei einer kritischen Konzentration zu einer schnellen autokatalytischen Oxidation, die die Reaktionsgeschwindigkeit absenkt. Darauf folgt eine schnelle, ebenso selbstbeschleunigende Reduktion durch den adsorbierten Wasserstoff. Die höhere Frequenz bei steigender Temperatur wird durch die Beschleunigung beider Prozesse erklärt. Warum auch bei höheren Sauerstoffkonzentrationen ein hoher Umsatz erzielt wird, konnte damit nicht verstanden werden. Als Ursache für den Gedächtniseffekt wird eine weitere, reaktionshemmende Oxidkomponente vermutet.

Diese Prozesse der Deaktivierung durch Oxidbildung und Regeneration durch Reduktion wurden ebenfalls für die an Pt beobachteten Schwingungen angenommen. Unterstützt wird diese Aussage durch eine langsamere Abnahme im Umsatz, wenn der Katalysator unter Reaktionsbedingungen gehalten wurde, als wenn er unter O_2/N_2 -Gemisch gelagert wurde bzw. durch die Erhöhung der Aktivität bei zunehmender H_2 -Konzentration.

Von den Autoren wird zusammenfassend die These aufgestellt, dass die Stärke der Oxidbindung des Metalls den Bereich des O_2/H_2 -Verhältnisses bestimmt, in dem Oszillationen auftreten. So nimmt die Bildungswärme von PtO, PdO zu NiO mit 142, 176 und 486 KJ/Mol zu, was mit dem abnehmenden O_2/H_2 -Verhältnis von 25-75, 20-35 und 0,01-0,1 aus ihren Experimenten korreliert, d.h. je stärker die Oxidbindung, ein desto grösserer Wasserstoffpartialdruck muss zur Reduktion zur Verfügung stehen. Diese Annahme steht im Einklang mit den oben erwähnten Experimenten von Belyaev. Evt. kann das Fehlen von Oszillationen an Pd-Draht auch auf ein falsches Verhältnis der beiden Edukte zurückgeführt werden.

Auch Schmitz et al fanden Temperaturoszillationen der Katalysatoroberfläche an einer Ni-Scheibe im Wasserstoffüberschuss. Sie stellen eine starke Selbständerung der Schwingungsformen in Langzeitversuchen von 15 Stunden fest, wobei ein Übergang von der Periode 1 über Periode 2 zu Periode 4 und schliesslich zum "pseudo-steady-state" stattfindet (Schm 80) (s. Anhang).

Sie berechnen ein Modell mit einem LH-Mechanismus unter Einbeziehung der Oxidation und Reduktion der Oberfläche unter Aufstellung sowohl der Masse- als auch der Energiebilanzgleichungen. Über weite Parameterbereiche kann dabei komplexes Lösungsverhalten erzielt werden, was jedoch nicht mit den gezeigten experimentellen Daten vergleichbar ist. Dieses Verhalten geht in einem isothermen Ansatz in ein einfaches periodisches Muster über. Die Notwendigkeit einer Einbeziehung der Wechselwirkung zwischen den Katalysatorkörnern wird von ihnen zwar als Problem gesehen, jedoch nicht weiter bearbeitet.

Kurtanek et al (Kur 80) führen hingegen die unterschiedlichen Formen der Produktschwingungen auf verschiedene Einflüsse bei der Synchronisation der vielen verschiedenen Zentren am Katalysator zurück. Eine genauere Diskussion dazu erfolgt in Kap. 5.2.

Von Sault und Masel ist in neuerer Zeit ein anderer Aspekt in die Erklärungsansätze von oszillierenden Erscheinungen eingebracht worden (Sau 82). Sie führen die unterschiedlichen Ergebnisse vieler Autoren bei der Wasserstoffoxidation auf die möglicherweise vorhandenen grossen Abweichungen in der Rauheit der Katalysatoroberfläche zurück. Von ihnen werden Ni-Scheiben mit unterschiedlichen Vorbehandlungen wie Polieren, Polieren und anschliessendes Aktivieren in Luft bei 500°C bzw. ohne Vorbehandlung verglichen. Dabei zeigten die beiden ersten Katalysatoren mit einer durch Auger-Spektroskopie festgestellten Rauigkeit von 1-300 Å im wesentlichen stationäres Verhalten, während eine Probe mit 8 µm tiefen Unebenheiten Oszillationen aufwies. Dabei wird von ihnen sogar der Anteil an rauen Stellen mit dem Grad der Periodizität in Verbindung gebracht, was anhand ihrer Oberflächenfotos jedoch nur schwer nachzuvollziehen ist. Da ausserdem eine

Strömungskonstanz durch ihre experimentelle Anordnung nicht gegeben war, kann einer detaillierten Analyse der Schwingungsmuster nur wenig Vertrauen entgegengebracht werden.

In einer weiteren Arbeit führen sie diese Experimente durch gezielte Oberflächenveränderung über ein Aufbringen von Ni-Körnern auf die Ni-Scheibe weiter fort (See 84). Bei 2-8 μm grossen Körnern traten dabei erneut Oszillationen auf, die jedoch bei Teilchengrössen $> 20 \mu\text{m}$ wieder verschwanden. Interessant ist dabei, dass sie über ein Fenster im Reaktor heisse Lichtpunkte auf der Oberfläche beobachten konnten, was sie jedoch nicht mit den gemessenen Erniedrigungen des Umsatzes während der Oszillationen in Einklang bringen konnten.

Rajagopalan und Luss stellten dieser Arbeit eigene Versuche mit unterschiedlich rauhen Pd-Drähten gegenüber, wo auch an glatten Flächen Schwingungen beobachtet wurden, lediglich in einem etwas unterschiedlichen Konzentrationsbereich, als an rauhen Flächen (Raj 83).

2.3.4. Die Kohlenmonoxidoxidation

Die ersten Untersuchungen über oszillierende Systemzustände bei dieser Reaktion wurden in der Arbeitsgruppe Wicke von Fieguth 1971 durchgeführt (Beu 72). Auch hier wurde, wie bei der Wasserstoffoxidation in ein einzelnes Katalysatorkorn eines Pt-Trägerkontaktes ein Thermoelement zur Verfolgung der Katalysatortemperatur eingebracht. Dabei wurden Hysteresen mit Zünd-Lösch-Vorgängen, einfache und sehr komplexe Oszillationen beobachtet. Eine Reproduzierbarkeit konnte bei Verwendung verschiedener Katalysatorkörner nicht hergestellt werden. Der Wärme- und Stofftransport wurde von ihnen als Ursache für die Oszillationen ausgeschlossen. Als Modell wurde eine Blockierung der Oberfläche über adsorbiertes CO und eine anschliessende Reaktivierung durch Abbrennen dieser Komponente zu CO_2 vorgeschlagen.

Danach besteht eine Oszillation aus einem Übergang von einem aktiven, d.h. mit wenig CO bedeckten Katalysator in eine inaktive, stark durch CO blockierte Oberfläche. Diese Vorstellungen wurden später von Keil, einem anderen Mitarbeiter, weiter ausgebaut, der anhand von Ausspülexperimenten die Oberflächenbedeckung des Katalysators mit CO während der Umsatzschwingungen untersuchte (Kei 80, Wic 80). Danach soll durch die ständigen Adsorptions-, Reaktions- und Desorptionsvorgänge auf der Oberfläche eine statistische Inselbildung des blockierenden CO resultieren, wobei die Desorptionswahrscheinlichkeit einzelner Moleküle mit wachsender Grösse der Insel zunimmt. Die dadurch frei werdenden Adsorptionsplätze im "CO-Cluster" ermöglichen eine Sauerstoffadsorption, die ein Abbrennen der gesamten Insel stimuliert.

Die ebenfalls 1972 von Hugo und Jakubith berichteten Schwingungen an Pt-Netzen im isotherm arbeitenden Durchfluss-Kreislaufreaktor wurden von den Autoren über eine langsame Umlagerung des nicht reaktiven, linear gebundenen CO in die Brückenform erklärt (Hug 72). Dauchot und Van Cakenberghe

erklären die von ihnen an Pt-Drähten gefundenen Temperaturoszillationen mit der bevorzugten Adsorption von Sauerstoff bei einem Temperaturanstieg durch die exotherme Reaktion. Durch den dadurch erzwungenen Abbruch der Reaktion kühlt der Katalysator ab, CO kann erneut adsorbieren und oxidiert werden. Die kohärenten Oszillationen sollen durch die im Vergleich zur Abkühlung schnelle Propagierung der Reaktion auf der Oberfläche stattfinden (Dau 73).

In der Arbeitsgruppe Carberry/Wolf wurde die CO-Oxidation an Pt/ Al_2O_3 -Trägerkatalysatoren im CSTR unter nahezu isothermen Bedingungen untersucht. Sie beobachteten, dass die Oszillationen in der Nähe des Maximums der Reaktionsgeschwindigkeit auftreten, d.h. in einem Gebiet, wo ein Übergang von vorherrschender Sauerstoffadsorption zur verstärkten CO-Bedeckung stattfindet. Als Erklärung nehmen sie eine Konkurrenz zwischen dem ER- und LH-Mechanismus an (McC 75). In einer späteren Arbeit konnten sie unter Verwendung von hochreinem Sauerstoff diese Ergebnisse nicht reproduzieren. Erst bei Gebrauch von als unrein bezeichnetem Sauerstoff wurden grosse Umsatzschwingungen mit Multipeak-Perioden beobachtet, die sich durch Zugabe von Wasser unterdrücken liessen. Obwohl die Verunreinigungen von ihnen im Massenspektrometer (MS) nicht genauer analysiert werden konnten und lediglich im ppm-Massstab vorlagen, wurden die Oszillationen auf diese zurückgeführt (Var 78).

Verstärkt werden sollte ihre Argumentation durch eine ähnliche Beobachtung von Cutlip und Kenney, die ebenfalls erst durch Zugabe von 1 % Buten Produktschwingungen des CO_2 -Gehalts sowie von O und CO feststellten. Die Butenkonzentration blieb dabei allerdings konstant (Muk 83). Die letztgenannten Autoren entwickelten daraus ein mathematisches Modell, in dem quasi zwei Simultanreaktionen, die Oxidation von CO und die von Buten über einen LH-Mechanismus zu CO_2 bzw. H_2O ablaufen sollen. Zusätzlich wurde eine Bindung von Buten und CO_2 an das Aluminium des Trägers eingeschlossen. Buten fungiert als Puffer, der die Adsorptionsplätze für CO verändert. In diesem Modell soll insgesamt die Möglichkeit enthalten sein, dass, wenn das CO/O-System keine Oszillationen aufweist, dieses durch die Zufügung von Buten zwischen zwei Zuständen getrieben werden kann. Neben einfachen Schwingungen sollen so auch komplexe Formen erhalten werden können.

Von einem derartigen Mechanismus nehmen Liao und Wulf jedoch später Abstand, da sie in einer neuen Apparatur mit hochreinen Gasen unter grösster Vermeidung jeglicher Verunreinigungen an demselben System wie früher in weiten Bereichen Konzentrationsänderungen bis zu 50 % des Umsatzes messen konnten (Lia 82). Unter Variation der Temperatur bzw. des CO/ O_2 -Verhältnisses finden sich Übergänge von komplexen Oszillationen mit grossen Einbrüchen zu einfachen nadelförmigen Abfällen des Umsatzes. Eine bewusste Verunreinigung durch SO_2 -gesättigtes He ergab weiterhin Oszillationen mit lediglich einem wesentlich einfacherem Muster. Eine detaillierte Erklärung wurde von den Autoren jedoch nicht angeboten, sondern nur die Vermutung ausgesprochen, dass Speichereffekte hinsichtlich des Sauerstoffs bzw. des CO eine Rolle spielen können.

In einer schon eher technisch zu nennenden Anordnung mit 10 g Katalysatorschüttung wurde von Hlavacek et al die Reaktion in einem

Umwälzreaktor unter isothermen Bedingungen bzw. in einem nichtisothermen Festbettreaktor vermessen (Rat 80, Rat 82, Pus 84). Sie verwendeten dabei entweder $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ - oder Pt- bzw. Pd- imprägnierte wabenförmige Trägerkatalysatoren. Im Umwälzreaktor wurden dabei Oszillationen zwischen 135-180°C mit Perioden von 10-20 Minuten und Amplituden bis zu 60 % des Umsatzes gefunden. In Abhängigkeit von der Länge der Reaktoren wurden in dem langen (8 cm, 10 g Katalysator) hauptsächlich einfache periodische Umsatzänderungen beobachtet, die bei Erhöhung der Temperatur in asymmetrische und schliesslich chaotische übergehen. Im kurzen Reaktor (1,3 cm, 1,6 g Katalysator) trat jedoch ein weniger regelmässiges Verhalten auf. Letztere Erscheinung wird über eine geringe Ausmittlung der Oszillationen an den einzelnen Teilchen erklärt, die jedoch im langen Reaktor stattfinden soll. Chaotische Oszillationen werden über die Existenz zweier gekoppelter Oszillatoren vermutet, deren Spezifität jedoch nicht erklärt wird.

An den wabenförmigen Katalysatoren wird hauptsächlich chaotisches Verhalten beobachtet, wobei ausserdem ein Anstieg der Amplituden mit der Zeit und Gedächtniseffekte auftraten. Aus der Existenz von unter isothermen Bedingungen aufgetretenem Chaos werden intrinsische Geschwindigkeitsprozesse als wesentlich für die Erscheinungen angesehen.

An den nichtisothermen Festbettreaktoren bis zu 60 cm Länge werden durch räumlich verschieden angeordnete Thermoelemente Temperaturwellen gemessen, die am Reaktoreingang entstehen und sich unabhängig von der Reaktorlänge nach ca. 15 cm ausmitteln. Es entstehen dabei Erwärmungen bis über 200°C über die Gastemperatur. Im langen Reaktor konnte es dabei zu zwei lokal getrennten heissen Stellen kommen. Insgesamt wird in keinem dieser Artikel eine Erklärung für die gefundenen Ergebnisse angeboten.

Eine wesentlich detailliertere Analyse der CO-Oxidation wurde von Turner et al vorgelegt (Tur 81, Tur 81, Sal 81, 82). Hier werden experimentelle Untersuchungen an Pt-Drähten , -Filmen bzw. Trägerkatalysatoren und an Pd und Ir-Drähten vorgenommen, deren Oxidations- und Reduktionseigenschaften überprüft, sowie ein Modell vorgeschlagen, das mathematisch modelliert wurde.

Die verschiedenen Pt-Katalysatoren lieferten alle ähnliche Oszillationen, die grösstenteils streng periodisch und als Blockschwingungen in Abhängigkeit vom $P_{\text{CO}}/P_{\text{O}}$ -Verhältnis zwischen 150-350°C mit Perioden von wenigen Sekunden bis 20 Minuten auftraten. Dabei sinken die Amplituden und Perioden mit steigender Temperatur und wachsen mit zunehmendem CO-Partialdruck an. Ähnliche Tendenzen werden für die Pd- bzw. Ir-Drähte gefunden. Die Existenzgebiete der Oszillationen waren dabei etwas unterschiedlich: je nach Partialdruckverhältnis lagen sie für Pd zwischen 230-330°C, für Ir zwischen 180-230°C. Am Pd-Draht zeigte sich dabei ein Überschwingverhalten der Katalysatortemperatur. Oberhalb von $P_{\text{CO}}/P_{\text{O}_2} = 2.0$ sollen keine reproduzierbaren Formen mehr erhalten werden, was auf Kohlenstoffablagerungen zurückgeführt wird.

In allen Fällen wurden simultane Änderungen der Katalysatortemperatur und CO_2 -Produktion bzw. gegeneinander schwingende CO und CO_2 -Oszillationen gefunden.

Für diese experimentellen Ergebnisse wird ein einheitliches Modell vorgeschlagen, in dem über einen LH-Mechanismus die CO_2 -Produktion in Abhängigkeit der Bedeckungsgrade von O_2 und CO berechnet wird. Wie im Experiment können dabei zwei stabile Geschwindigkeitsraten für einen hohen bzw. niedrigen Umsatz mit grosser Sauerstoff bzw. grosser CO-Bedeckung erhalten werden. Die Oszillationen sollen zwischen diesen Ästen durch eine langsame Modifikation der Oberfläche über die Einlagerung von Sauerstoff getrieben werden. Der durch diesen Prozess inaktiv gewordene Katalysator wird im niedrigen Umsatzast durch die hohe CO-Konzentration wieder reduziert. Unter Einbeziehung dieser Sauerstoffeinlagerungen konnten Blockschwingungen simuliert werden.

Als Ursache für die gleichmässigen Oszillation wurde eine Synchronisation über die Wärmeleitung über den Draht vermutet, die jedoch nicht in die Modellrechnung mit einbezogen wurde. Eine experimentelle Bestätigung, dass sich auf Pt-Pulver unter Reaktionsbedingungen der CO-Oxidation Oxide ausbilden, und in einer ähnlichen Zeitskala wie die beobachteten Oszillationen wieder reduziert werden können, wird anhand von thermogravimetrischen Messungen gezeigt. Eine über diese Ad- bzw. Absorptionsuntersuchungen hinausgehende Analyse der Katalysatoren wurde dabei weder in dieser, noch in den zuvor geschilderten Arbeiten unternommen.

Auch Franck et al führen die erstmalig auch an Rh beobachteten Oszillationen ohne weitere Belege auf die Existenz von Oberflächenoxiden zurück (Fra 83). Sie stellen insbesondere bei Rh auf Al_2O_3 -Trägern eine Aktivitätsänderung sogar noch nach sechs Monaten fest, was unter Verwendung von polykristallinen Bändern, die zuvor bei 670°C mit H_2 getempert wurden, stark vermindert werden konnte. Stabiles Verhalten wurde jedoch auch hier erst nach mindestens 8 Stunden Reaktion erzielt. Die Umsatzschwingungen traten dabei zwischen 25 – 150°C auf und zeigten neben einfachen auch sehr komplexe Oszillationen. Der Versuch, Umsatzschwingungen auch unter Ultrahochvakuumbedingungen an Rh zu erzeugen, ist ihnen bisher nicht gelungen.

Derartige Ergebnisse wurden jedoch von ihnen bei der Untersuchung der CO-Oxidation mit NO an Pt-Bändern unter isothermer Reaktionsführung bei einem Druck von weniger als 10^{-4} Torr in einer Hochvakuumapparatur gefunden (Adl 81). Dabei wurden schnelle periodische Schwingungen mit 2-Peak-Perioden von ca. 20 Sekunden bis komplexe Perioden von ca. 4 Minuten bei Temperaturen von 458 – 520°C und einem $\text{P}_{\text{NO}}/\text{P}_{\text{CO}}$ -Verhältnis von 1-4 beobachtet, wobei die Produkte CO_2 und N_2 gegeneinander oszillieren. Neben einer längeren Einschwingphase bis zu 40 Minuten wurde auch eine starke Abhängigkeit von der Vorgeschichte des Katalysators festgestellt. Nichtperiodische Ergebnisse werden auf diesen Einfluss zurückgeführt. Bei Gesamtdrücken von 10^{-3} Torr wurden keine Oszillationen, auch nicht unter Zugabe von N_2O als eventuelles Zwischenprodukt erhalten.

Da die mittlere freie Weglänge im Gas grösser ist, als die Reaktorabmessung, werden Kopplungen von Transportvorgängen in der Gasphase und Reaktionen an der Katalysatoroberfläche als Ursache für die Schwingungen ausgeschlossen. Vielmehr wird die dissoziative Adsorption des NO angenommen, wobei N_2 desorbiert und Sauerstoff atomar chemisorbiert. Die Folge ist die durch

Sauerstoffadsorbat induzierte Umorientierung der Pt-Oberfläche, die für eine verlangsamte Adsorption des NO verantwortlich gemacht wird. Durch die Reaktion mit CO nimmt anschliessend die Sauerstoffbelegung der Oberfläche ab, bis sie an einem kritischen Wert ihre Ausgangsstruktur wieder einnimmt. Auf eine Modellrechnung wurde dabei verzichtet, da sie von den Autoren nicht als Beweis für gemachte Annahmen gewertet wird. Die diese Annahmen unterstützenden Experimente stehen zur Zeit noch aus.

Von Barkowski et al wurde die CO-Oxidation mit Sauerstoff ebenfalls in einer UHV-Apparatur bei 16 mbar an einer Pt-Folie untersucht (Bar 81). Ohne auf eine Erklärung einzugehen, wurde von schnellen Schwingungen zwischen 230-390°C mit Perioden von 2-10 Sekunden berichtet. Eine mit präadsorbiertem Sauerstoff belegte Oberfläche zeigte dabei im Gegensatz zu einem mit präadsorbiertem CO belegten Katalysator sofort nach Zugabe des Reaktionspartners Oszillationen. Über die Form der Schwingungen kann wenig ausgesagt werden, da die Bedingungen für jeweils lediglich ca zwei Minuten konstant gehalten wurden.

Ein adsorbat-induzierter reversibler Phasenübergang wurde von Ertl et al für die Oszillationen der CO, CO₂ und O-Konzentrationschwingungen sowie die der Austrittsarbeit bei der CO-Oxidation an Pt-Drähten und Einkristallen bei Drücken von 10^{-4} Torr experimentell nachgewiesen (Ert 82, Cox 83). In einem Temperaturbereich von 75-150°C zeigten Pt(100)-Kristalle die grössten Amplituden in der Austrittsarbeit, gefolgt von polykristallinem Pt. Die sehr kleinen Amplituden von Pt(111)-Kristallen wurden auf die vorhandenen Defektstellen zurückgeführt. Eine perfekte Pt(111)-Fläche soll vermutlich keine Oszillationen aufzeigen.

Der Phasenübergang wurde durch kontinuierliche LEED-Beobachtung während der Oszillation nachgewiesen, wo ein abwechselnder Auf- und Abbau der hexagonalen bzw. der C(2x2)-Adsorbatphase stattfand. Eine damit einhergehende Änderung der Haftkoeffizienten soll die Kinetik der Reaktion beeinflussen. Eine Beteiligung von eingelagertem Sauerstoff in das Metall, was einem Oxidations/Reduktionsmechanismus nach Sales und Turner entspräche, konnte unter diesen Bedingungen ausgeschlossen werden.

Neben diesen periodischen Erscheinungen wurden jedoch als Regelfall nichtreproduzierbare Änderungen in der Austrittsarbeit beobachtet, die sich durch LEED-Untersuchungen an verschiedenen Stellen der Einkristalle als an vielen verschiedenen Punkte gleichzeitig stattfindende lokale Oszillationen herausstellten.

Neueste Ergebnisse dazu konnten über das Abscannen der Oberfläche mit LEED und Abspeicherung der Muster über Video als eine über den Kristall laufende Welle der Phasenumlagerung interpretiert werden (Imb 84).

2.3.5 Zusammenfassende Bemerkungen

Heterogene Oszillationen wurden bisher hauptsächlich an den Metallen Pt, Pd und Ni, und in einzelnen Fällen an Ag, Fe, Ir, Rh und CuO beobachtet. Dabei kamen vorwiegend Drähte, Bleche oder Folien zum Einsatz, die, um eine Reinigung von Kohlenwasserstoffresten bzw. um einen konstanten Widerstand zu erhalten, alle einer Vorbehandlung durch grösstenteils Ausheizen in Luft bei Temperaturen $> 500^{\circ}\text{C}$ unterzogen wurden. Dabei wurde mehrfach die Beobachtung gemacht, dass das oszillierende Verhalten erst nach einer gewissen Anlaufzeit nach Start der Reaktion auftrat (Fly 80, Tak 83, Zun 78), bzw. eine Veränderung der Oszillationen bei Langzeitmessungen zu erkennen war (Fly 80, Raj 80). Weiterhin scheinen Hystereseeffekte und die zur reproduzierbaren Herstellung der Schwingungsmuster notwendigen Aktivierungsvorgänge durch Ausheizen des Katalysators in Luft systembedingte Eigenschaften zu sein. Alle diese Erscheinungen weisen auf Veränderungen des katalytischen Systems hin, die einer anderen Zeitskala gehorchen, als die Oszillationen selbst. Ohne derartige Vorgänge lässt sich auch sonst nicht erklären, warum eine Reaktion bei sprunghafter Konzentrationsänderung verlöscht, bei sukzessiver Erhöhung jedoch sogar über diesen Wert hinaus aufrecht erhalten werden kann (She 81, eigene Messungen).

In den Mechanismuskussionen ist von mehreren Autoren als Ursache für die Temperatur- oder Umsatzzschwankungen die Ausbildung und Reduktion von Oberflächenoxiden angenommen worden. Diese Annahme soll in dieser Arbeit unterstützt werden. Da die Bedingungen der Katalysatorvorbehandlung von den meisten Autoren so gewählt wurden, dass bei Start der Reaktion eine die Oszillation zunächst hemmende Oxidschicht vorliegt, werden die oft beobachteten Induktionsphasen erklärbar. Weiterhin könnte es nach Start der Reaktion durch die immer wiederkehrenden Oszillationszyklen je nach Katalysatorbeschaffenheit und eingestellten Bedingungen zu einer immer tieferen Einlagerung von Sauerstoff in den Bulk kommen, was die beobachteten Gedächtniseffekte erklären würde. Diese Strukturänderungen des Katalysators sollten dann tatsächlich erst durch tiefgreifende Regenerierungsexperimente rückgängig gemacht werden können, und nicht, wie oft erfolglos versucht, schon durch eine Änderung der Gaszusammensetzung.

Die begonnene Diskussion über die Bedeutung der Oberflächenrauigkeit der Metallphase sollte danach auch mehr unter dem Aspekt verstanden werden, dass eine rauhere Oberfläche wahrscheinlich leichter zu oxidieren ist, als eine glatte, und von daher dort eher Oszillationen anzutreffen sind. Da jedoch der Begriff der Rauigkeit kaum noch auf Metallkristallite von $100 \text{ \AA}$ oder weniger anzuwenden ist, scheint die Oxidierbarkeit von Katalysatoren besser als ein vergleichendes Kriterium verwendbar zu sein.

In diesem Zusammenhang muss bedauert werden, dass Untersuchungen zur Oxidation bzw. Reduktion der verwendeten Katalysatoren von keinem der Autoren bis auf Turner et al unternommen wurde, die diesen Ansatz vertreten. Insgesamt ist die Untersuchung der Katalysatoren vor und nach oder sogar während der Reaktion kaum angestrebt worden.

Ebenso wird im Allgemeinen in den Modellvorstellungen von einer homogen agierenden Katalysatoroberfläche ausgegangen, obwohl es in mehreren Fällen schon gegenteilige Beobachtungen gab (See 84, Imb 84, She 81). Das mag evtl.

auch der Grund dafür sein, dass komplexes Verhalten in solchen Modellen meist nicht erhalten wurde. Wie man sich eine Kooperation der vielen, an den Oszillationen beteiligten Zentren vorstellen kann, wird bis auf Kurtanjek, Sheintuch und Luss (Kur 80) und Imbuhl (Imb 84) von sonst keinem der Experimentatoren diskutiert.

Die im Folgenden geschilderten eigenen Experimente und deren Diskussion liefern meines Erachtens nach weitere Hinweise für

- die Existenz von Oxidations- / Reduktionsprozessen
- die inhomogen stattfindenden Reaktionen auf der Katalysatoroberfläche und
- für eine Vorstellung zum Synchronisationsprozess zwischen den aktiven bzw. passiven Teilchen in der Schüttung.

3. EXPERIMENTELLE VORARBEITEN ZUR CO-OXIDATION

3.1 Synthese und Analyse der Pd-Na-X-Zeolithe

Gegenstand der katalytischen Experimente dieser Arbeit ist die schon von mehreren Autoren untersuchte, mechanistisch scheinbar einfach verlaufende CO-Oxidation. Im Gegensatz zu den bisherigen Arbeiten wurde hier ein kristalliner Trägerkatalysator verwendet, der durch eine spezielle Synthese eine enge Teilchengrössenverteilung und variable Teilchendichte der katalytisch aktiven Metallphase ergeben kann.

Diese Vorgehensweise wurde gewählt, da in der Literatur die Katalysatorgestaltung nur wenig untersucht, gleichzeitig jedoch auch oft nicht reproduzierbares oszillierendes Verhalten auf Katalysatoreinflüsse zurückgeführt wurde. Da dort oftmals Industriekatalysatoren eingesetzt wurden, können evtl. Verunreinigungen bzw. grosse Unterschiede in der Metallteilchengrösse zu diesen Effekten geführt haben. Die hier selbsthergestellten Katalysatoren sollten demgegenüber wesentlich reiner und homogener sein. Darüberhinaus werden die im Experiment eingesetzten Proben identischen Chargen entnommen und können sowohl vor, als auch nach der Reaktion über Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Debey-Scherrer-Röntgenbeugung gut charakterisiert werden.

3.1.1 Struktureller Aufbau von Zeolithen

Als Matrix für die Katalysatoren wurde ein Na-X-Zeolith herangezogen, der mit Pd-Kristalliten beladen wurde.

Das zeolithische Grundgerüst (s. Abb.1) ist aus (SiO_4) bzw. $(\text{AlO}_4)^-$ -Tetraedern aufgebaut, die jeweils durch einen Punkt in der Abbildung symbolisiert werden. Die Kanten stellen Sauerstoffbrücken dar. Der hier verwendete und abgebildete Zeolith gehört zur Gruppe der Faujasite, die sich durch eine spezielle Anordnung bestimmter Baugruppenelemente charakterisieren lässt. Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, wird das Gesamtgerüst aus abgestumpften Oktaedern, den Sodalith- oder β -Käfigen, zusammengesetzt, die über hexagonale Prismen miteinander verbunden einen grossen Hohlraum bilden, der als α -Käfig bezeichnet wird.

Dieser polyedrische Aufbau führt in den ca. $10 \mu\text{m}$ grossen Kristalliten zu zwei verschiedenen Kanalsystemen, die einerseits durch eine Verbindung der grossen Hohlräume über die sie begrenzenden 12-Ringe, andererseits durch den Übergang von den β -Käfigen über die hexagonalen Prismen gebildet werden. Obwohl die grossen Hohlräume einen Innendurchmesser von $13 \text{ \AA}$, die β -Käfige einen von $6,6 \text{ \AA}$ aufweisen, kann ein Zugang zu den Kanälen nur über die Öffnung der Zwölfringe mit $7,4 \text{ \AA}$ bzw. über die der hexagonalen Prismen mit $2,2 \text{ \AA}$ erfolgen (Bre 74).

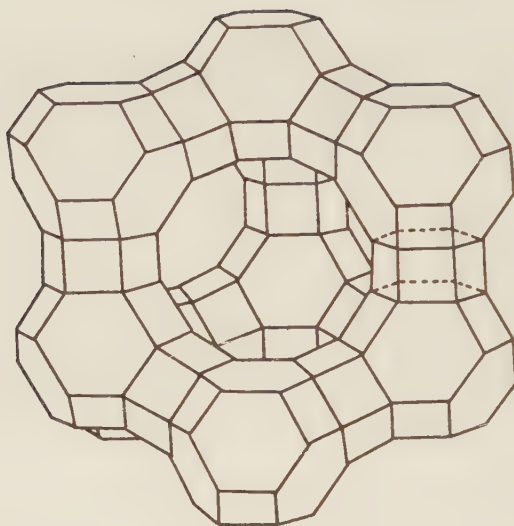


Abb. 1) Struktureller Aufbau eines Faujasitgerüsts

Die Summenformel der Faujasite ergibt sich für die Einheitszelle als

$$Me^{n+} \frac{x}{y} \left[(AlO_2)_x (SiO_2)_{192-x} \right] n H_2O$$

wobei sich der Index 192 aus den 8 , zu einer Einheitszelle formal zugehörigen β -Käfigen mit je 24 aus Al bzw. Si bestehenden Ecken ergibt. Die Anzahl der Aluminiumatome x legt dabei die nicht sehr strenge Zuordnung zum Typ X (Si/Al = 1-1,5) bzw. Y (Si/Al > 1,5) fest, deren negative Ladung über einen entsprechenden Anteil an Kationen mit der Ladung z ausgeglichen werden muss.

3.1.2 Durchführung des Ionenaustausches

Die im verwendeten X-Zeolithen zur Ladungskompensation vorliegenden Na-Ionen wurden gegen unterschiedliche Mengen an Pd-Kationen ausgetauscht. Zuvor wurde der Zeolithträger mit 5°C/Min auf 400°C im strömenden Sauerstoffstrom (12 l/Std.) aufgeheizt, und eine Nacht bei dieser Temperatur stehengelassen, um organische Verunreinigungen aus der Zeolithsynthese zu entfernen. Anschliessend erfolgte die Hydratisierung der Zeolithe durch Lagerung in einem mit Wasser gefüllten Exsikator.

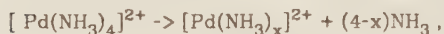
Der für den Ionenaustausch vorgesehene $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ -Komplex wurde über eine langsame Lösung von PdCl_2 (99 %, Fa. Merck) in Ammoniak hergestellt und auf 0,049, 0,025, 0,012 bzw. 0,0061 n verdünnt. Der Austausch erfolgte bei Zimmertemperatur für 24 Std. in einer Schüttelmaschine. Anschliessend wurden die Zeolithe chlorfrei gewaschen und auf ihren Pd-Gehalt hin mit dem Flammen-Atomabsorptionsspektrometer (AAS Unicam SP 1900 der Fa. Philips) über einen direkten Aufschluss unter Berücksichtigung des Matrixeffektes untersucht. Sie ergaben einen Austauschgrad von 43, 25, 13 bzw. 7 % bzw. einen Gewichtsanteil an Pd von 14,7, 8,5, 4,4 bzw. 2,4 %. Der Wassergehalt betrug 23,9 Gew. %.

3.1.3 Die Reduktion der Pd-Zeolithe

Die Reduktion der Pd-Ionen im Zeolithen erfolgte unter ähnlichen Bedingungen, wie sie bereits an Pt-dotierten Zeolithen in der Arbeitsgruppe erprobt worden waren (Exn 80). Da die Behandlung unter strömendem Gasmedium im Schüttelreaktor stattfindet, und ein Austrag der Probe verhindert werden sollte, wurde die Pulverprobe zuvor zu 0,45-0,7 mm Körnchen gepresst und gesiebt. Je nach erwünschter Teilchengrösse der Pd-Kristallite wurde die Reduktion über die Zersetzung der Palladiumamminkomplexe in unterschiedlichen Gasmedien durchgeführt: das Aufheizen der Probe mit 5°C/Min und anschliessende Tempern für 16 Std. bei 350°C erfolgte a) im strömendem Argon (bei allen Proben) b) im Sauerstoffstrom (bei der Probe mit 14,7 Gew. % Pd) bei jeweils 5 l/Std. Durchflussgeschwindigkeit.

Der während dieser Behandlung stattfindende Reduktionsprozess wurde mit Hilfe von differential-thermogravimetrischen (DTG) und differential-thermoanalytischen (DTA)-Messungen an einer Thermowaage der Fa. Linseis (Modell L81) mit α -Aluminiumoxid als Referenz, und temperaturprogrammierter Desorption über ein Quadrupol Massenspektrometer (Q 200, Fa. Leybold-Heraeus) mit Rechnersteuerung (PDP11, Fa. DEC) im Vergleich zur entsprechend behandelten Pt-Probe untersucht (Exn 82). Die massenspektrometrische Analyse im Vakuum (Restgasdruck $< 10^{-7}$ mbar, Heizrate 5°C/Min) zeigte eine starke Freisetzung von Ammoniak sofort nach Überschreiten der Raumtemperatur an (s. Abb 2). Die Nomenklatur der Proben bezieht sich auf den jeweiligen Austauschgrad.

Das Desorptionsspektrum wird mit steigendem Gehalt an Pd-Amminverbindung immer komplexer und zeigt die Beendigung der Zersetzung bei 300°C. N₂ wird dabei nur wenig, und hauptsächlich erst in einem Temperaturbereich > 400°C gemessen. Ein abweichendes Verhalten wurde in der TPD-Messung unter Argondurchfluss erhalten, die in Abb. 3 zusammen mit der DTA und DTG-Messung für die Probe PdX 43 dargestellt ist. Hier findet man ein Maximum der NH₃-Abspaltung bei 280°C, was von einer N₂-Desorption, einem gerade noch erkennbaren endothermen Peak sowie einer leichten Gewichtsabnahme begleitet wird. Die DTA- und DTG-Aufnahmen sehen für alle anderen Katalysatorproben ähnlich aus und liefern wegen einer starken Überlagerung des Wasseresorptionspeaks aus den Zeolithen und der Ammoniakabspaltung nur wenig Information. Im Vergleich zu den stärker ausgeprägten, ansonsten ähnlichen Pt-Kurven kann für beide Ammoniakkomplexe folgender Autoreduktionsmechanismus angenommen werden:



wonach zunächst eine teilweise Abspaltung des Ammoniaks stattfindet, der über einen Zerfall schliesslich das Metall reduziert:



Während die Pt-Reduktion deutlich erst auf die beginnende NH₃-Abspaltung ab ca. 200°C folgt und durch eine N₂-Desorption begleitet wird, kann diese Zuordnung für Pd aufgrund der fehlenden N₂-Entwicklung in diesem Temperaturbereich nicht gemacht werden. Der Stickstoffpeak bei 450°C wird auf die Zersetzung des Palladiumimids zurückgeführt. Das abweichende Spektrum, das unter Argonatmosphäre erhalten wurde, wird mit einer behinderten Diffusion des Ammoniaks aus den Zeolithen heraus erklärt, der nun bei höheren Temperaturen katalytisch zersetzt wird.

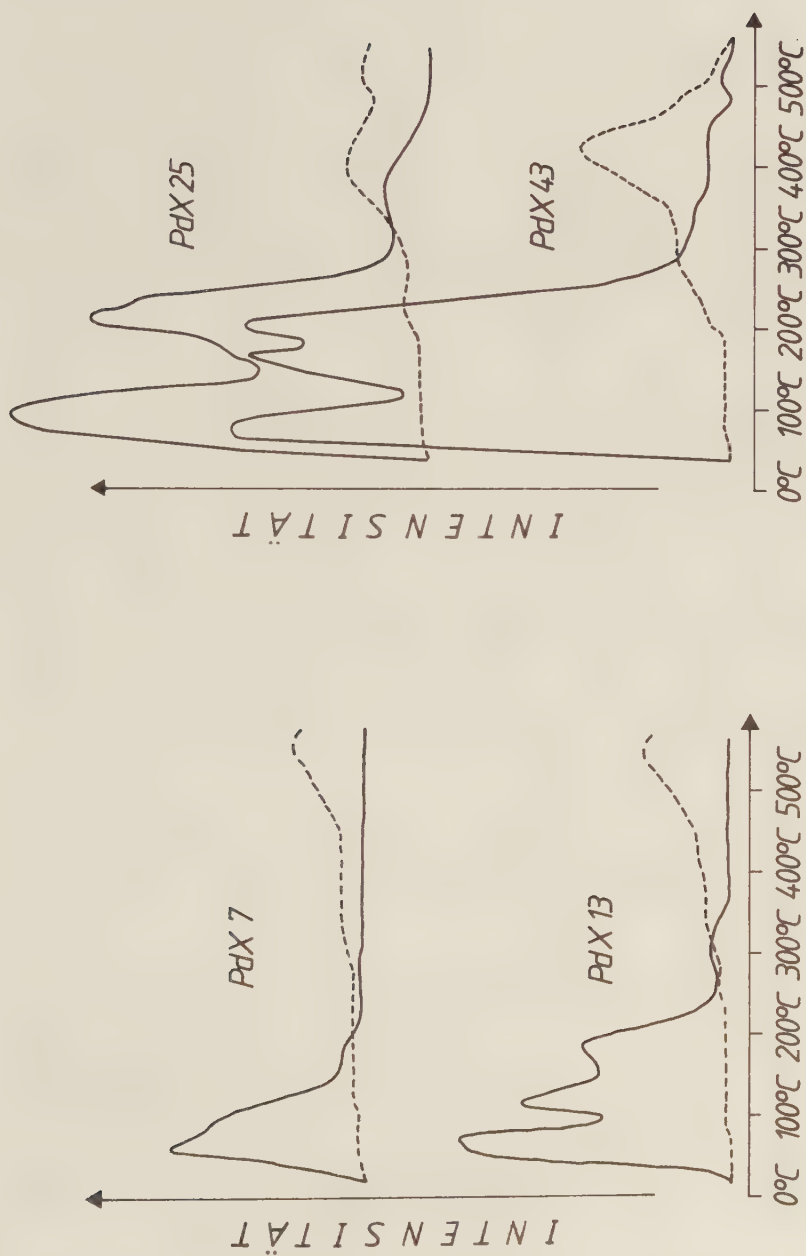


Abb. 2) TPD-Spektren des Ammoniaks und Stickstoffs während des Zerfalls von $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4$ -Komplexen in Zeolithen im Vakuum

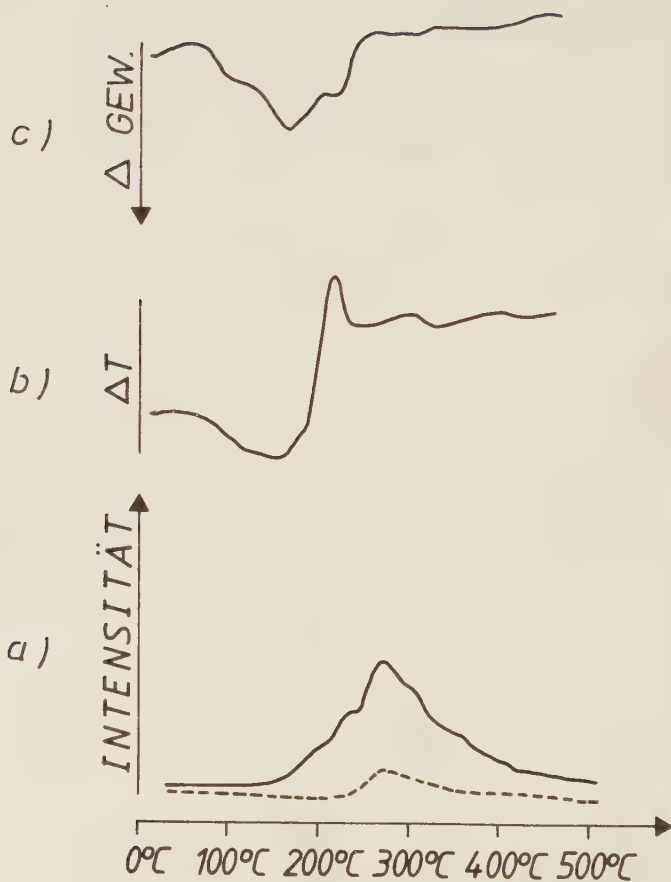


Abb. 3) Zersetzung des $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4$ -Komplexes unter Argonatmosphäre an Katalysator PdX43
 a) TPD-Spektrum von NH_3 und N_2
 b) Differentielle Thermoanalyse (DTA)
 c) Differentielle Thermogravimetrie (DTG)

3.1.4 Analyse der reduzierten Pd-Katalysatoren

Die Analyse der reduzierten Proben erfolgte sowohl vor als auch nach dem Einsatz in der Reaktion. Über Debye-Scherrer Röntgenbeugung an Pulverproben konnte neben der Kristallinität des zeolithischen Trägers die Bildung der Metallphase des Palladiums überprüft werden. Die Proben wurden dazu in einer Kamera mit einem Durchmesser von 114,8 mm nach dem Straumanisverfahren unter Verwendung einer Cu-Röhre mit Ni-Filter ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,5405 \text{ \AA}$) für 50 Minuten bei einer Anodenspannung von 35 KV und 20 mA Anodenstrom bestrahlt. Die Filme wurden anschliessend zur genaueren Analyse photometrisch abgefahren und aufgezeichnet.

In Abb. 4 kann mit steigendem Pd-Austauschgrad das Anwachsen der metallischen Pd-Linien beobachtet werden, die den (111), (200) und (220) Gitterabständen eines kubisch flächenzentrierten Pd mit einer Gitterkonstante von $a = 3,89 \text{ \AA}$ zugeordnet werden können. Die deutlichen Zeolithlinien weisen zudem auf den Erhalt der Kristallinität zumindest in grossen Bereichen hin. Mit zunehmendem Pd-Gehalt macht sich jedoch eine leichte Abschwächung der Linien bemerkbar. Die unreduzierten ausgetauschten Proben zeigten demgegenüber keine Veränderung zum unausgetauschten Na-X-Zeolithen auf.

Das Debye-Scherrer-Diagramm der durch Autoreduktion über die Zersetzung des Amminkomplexes in Sauerstoffatmosphäre hergestellten Probe zeigte keine deutlichen Metallreflexe. Dieses Ergebnis ist ein erster Hinweis darauf, dass tatsächlich, wie erwünscht, eine kleinere Pd-Teilchengrösse vorliegt, da die Röntgenbeugung erst bei Kristalliten, die grösser als ca. $50 \text{ \AA}$ sind, scharfe Reflexe aufweist (da die Halbwertsbreite der Interferenzlinien umgekehrt proportional zu der Kristallitgrösse zunimmt, kann bei kleineren Teilchen lediglich eine Änderung im Untergrund bemerkt werden). Genauere Aussagen über die Teilchengrösse liefert an diesem Punkt die Transmissionselektronenmikroskopie.

Für diese Untersuchungen wurden die Katalysatorproben nach einer Entwässerung in ein Gemisch aus Propylenoxid und Epon eingebettet und für mehrere Wochen ausgehärtet. Über ein Ultramikrotom mit Diamantmesser konnten Schnittpräparate mit $300\text{--}800 \text{ \AA}$ Schnittdicke hergestellt werden, die in einem Elektronenmikroskop der Fa. Zeiss (EM 10) mit einer Auflösung von ca. $5 \text{ \AA}$ untersucht wurden.

Abb. 5 a) zeigt eine Zusammenstellung von TEM-Aufnahmen, bestehend aus den drei über die Reduktion im Argonstrom hergestellten Proben mit unterschiedlichem Austauschgrad, sowie die mit hohem Austauschgrad (43 %) im Sauerstoffstrom behandelte Probe. Die elektronenmikroskopische Vergrösserung lag bei 1:80000 und wurde fotografisch nachvergrössert.

An diesen Bildern wird deutlich, dass ein erhöhter Pd-Gehalt der Probe unter gleichen Reduktionsbedingungen auch eine ähnliche Teilchengrössenverteilung ergibt, hier mit einer mittleren Grösse von $100 \text{ \AA}$, und sich dementsprechend lediglich die Pd-Kristallitdichte erhöht. Die Sauerstoffbehandlung hat hingegen wesentlich kleinere Kristallitgrössen von ca. $40 \text{ \AA}$ ergeben, wie es nach den

Versuchen an Pt auch ungefähr zu erwarten war. Die Teilchengrößen wurden unter Berücksichtigung der bekannten Vergrößerungsfaktoren aus den Elektronenmikroskopaufnahmen ausgemessen. An allen Proben ist eine relativ homogene,

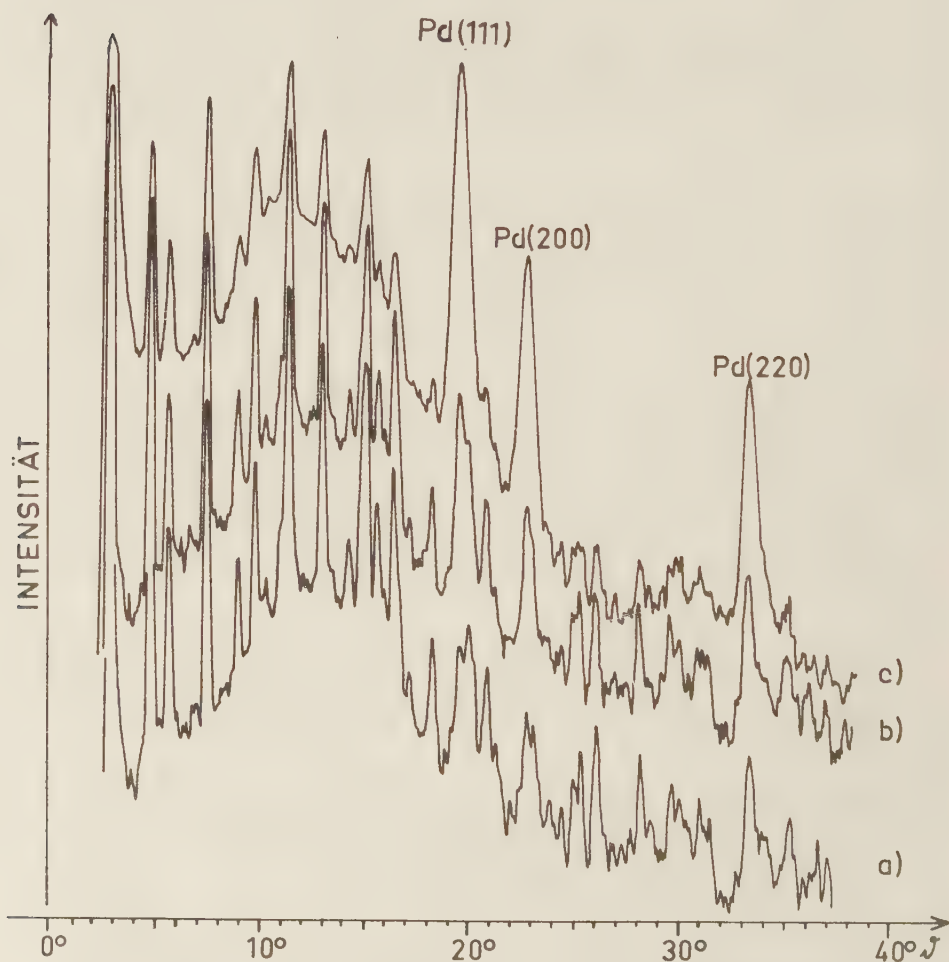


Abb. 4) Debye-Scherrer-Röntgenbeugung der unter Ar reduzierten Pd-Na-X-Zeolithe, a) 2,4 Gew% Pd, b) 4,4 Gew.% Pd, c) 14,7 Gew % Pd

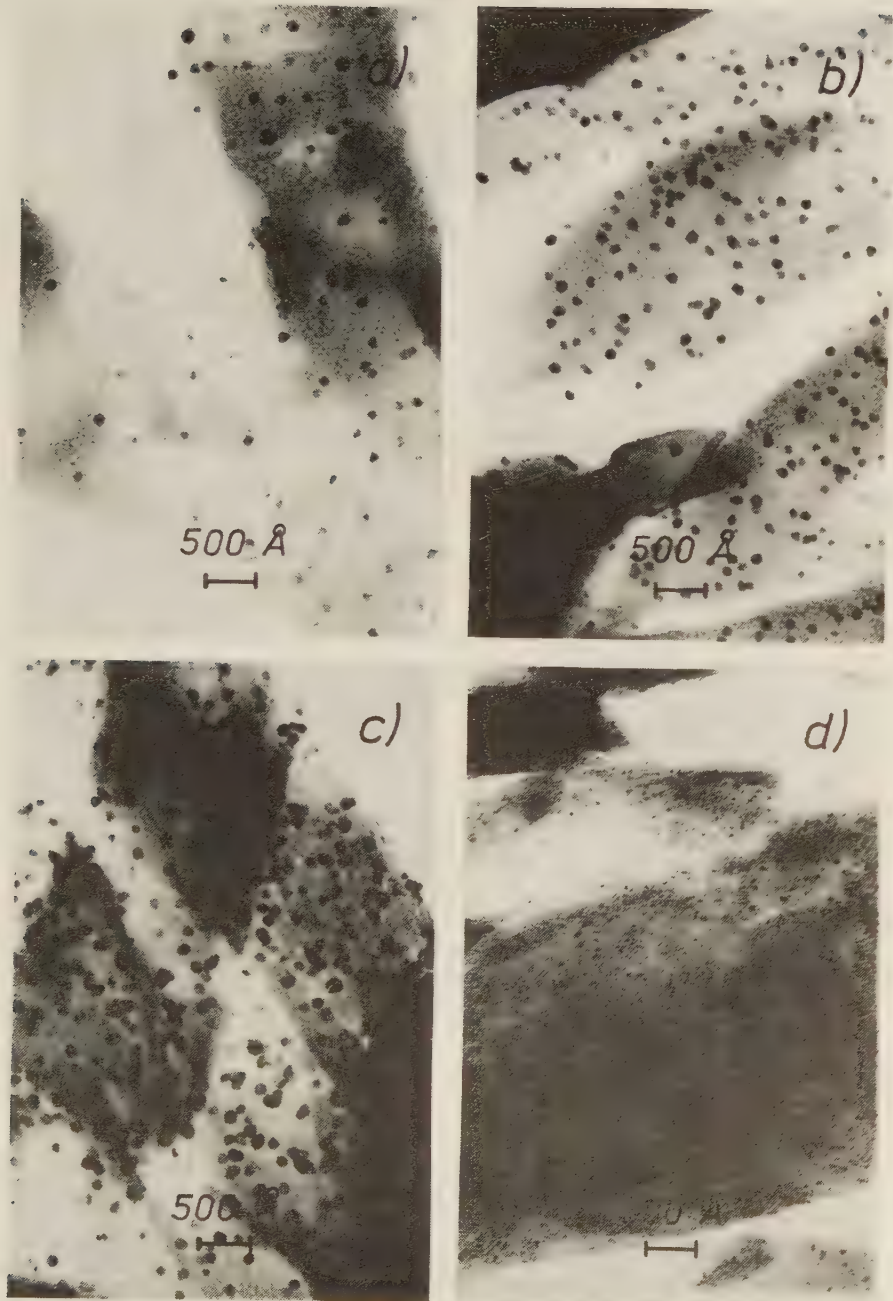


Abb. 5a) TEM-Aufnahmen der Proben a) 2,4 Gew% Pd, Ar-Behandlung
 b) 4,4 Gew% Pd, Ar-Behandlung c) 14,7 Gew% Pd, Ar-Behandlung
 d) 14,7 Gew% Pd, O₂-Behandlung

zufällige Verteilung der Metallteilchen im Gitter zu erkennen.

Ein Vergleich von Hell- und Dunkelfeldaufnahmen (s. Abb 5 b) der elektronenmikroskopischen Messungen legt den Schluss nahe, dass alle Pd-Teilchen aus Einkristallen bestehen (Exn 82). Die Dunkelfeldaufnahme in Abb. 5b) wurde mit dem (111)-Bragg-Reflex aufgenommen, so dass nur die Pd-Teilchen als helle Punkte in Erscheinung treten, die entsprechend zum Strahl orientiert sind, und damit die Beugungsbedingungen erfüllen. Beide Abbildungen wurden von demselben Gebiet der Probe aufgenommen, so dass einzelne Kristallite auf beiden Aufnahmen direkt miteinander verglichen werden können. Die Beobachtung, dass sie gleiche Teilchengrößen aufweisen und somit innerhalb eines Partikels eine gleichförmige Orientierung vorliegt, liess die obige Annahme zu. Die hellen Schweife in der Dunkelfeldaufnahme sind auf Linsenfehler zurückzuführen.

Eine spezielle Orientierung der Kristallite relativ zum Zeolithgitter konnte unter diesen Aufnahmebedingungen nicht festgestellt werden. Elektronenbeugungsbilder zeigen wie auch schon die Debye-Scherrer-Aufnahmen scharfe Beugungsringe, die dem kubisch flächenzentriertem Pd-Gitter zugeordnet werden können. Beugungsaufnahmen von kleinen Ausschnitten der Probe weisen erneut keine bevorzugte Orientierung der Pd-Einkristalle auf.

Die aus diesen Untersuchungen entnommenen Teilchengrößen von 40-100 Å übersteigen die Dimension auch des grössten Hohlraumes der Zeolithe von 13 Å. Daraus ergibt sich die Frage, ob die Pd-Teilchen tatsächlich im Inneren der Zeolithmatrix lokalisiert oder auch auf der äusseren Oberfläche agglomeriert sind. Obwohl die TEM-Aufnahmen wegen der gleichmässigen Verteilung der Kristallite und dem Fehlen von einer Anhäufung von Pd-Teilchen am Rande der Schnitte eher die erste Vermutung stützen, wurden die Katalysatoren über ESCA-Messungen (electron spectroscopy for chemical analysis) untersucht (Schu 82). Dabei konnten starke Pd-Reflexe erst nach einem ausgiebigen Mörsern der Proben und damit einem Aufbrechen des Zeolithgitters vermessen werden, was wiederum auf die Existenz der Pd-Kristallite im Inneren der Matrix hindeutet.

Dies besagt jedoch gleichzeitig, dass während des Wachstumsprozesses der Pd-Teilchen eine Umorientierung des umgebenden Zeolithgitters stattfinden muss, wie es auch von Exner et al postuliert wird (Exn 83).

3.2 Durchführung der CO-Oxidation

3.2.1 Experimenteller Aufbau der Apparatur

In Abb. 6 ist ein schematischer Überblick über den Aufbau der Apparatur gegeben. Danach werden die Reaktionsgase synthetische Luft (21 Vol% in N_2 ; NO , KW < 0,1 vpm; Messer Griesheim) und das Prüfgasgemisch CO in N_2 (15 Vol% CO in N_2 ; Messer Griesheim) über Reduzierventile zunächst über Reinigungsflaschen, gefüllt mit ausgeheizten Molekularsieben (Fa. Merck, 3 Å) geleitet. Über die anschliessenden Feinreduzierventile und Strömungsmesser (Fa. Brooks) erfolgt

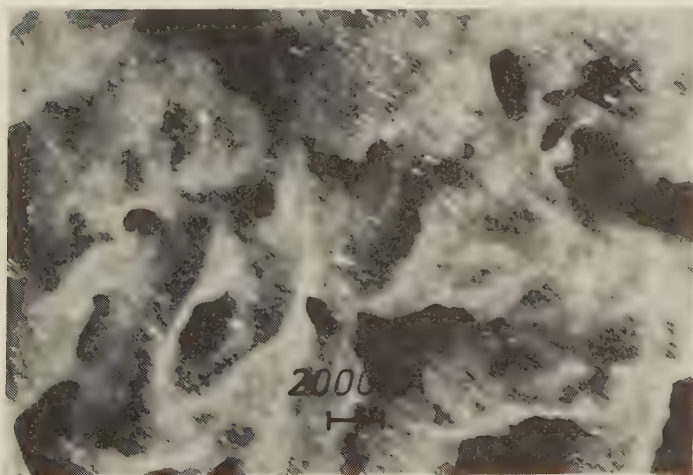
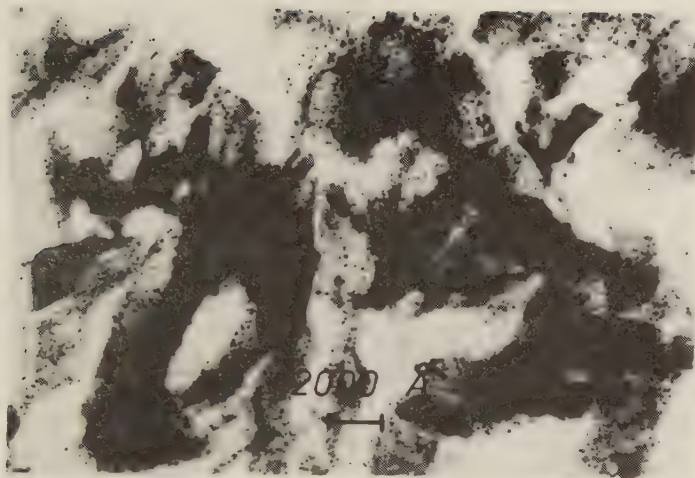


Abb. 5b) TEM Hell- und Dunkelfeldaufnahme der Probe c) aus Abb. 5a)

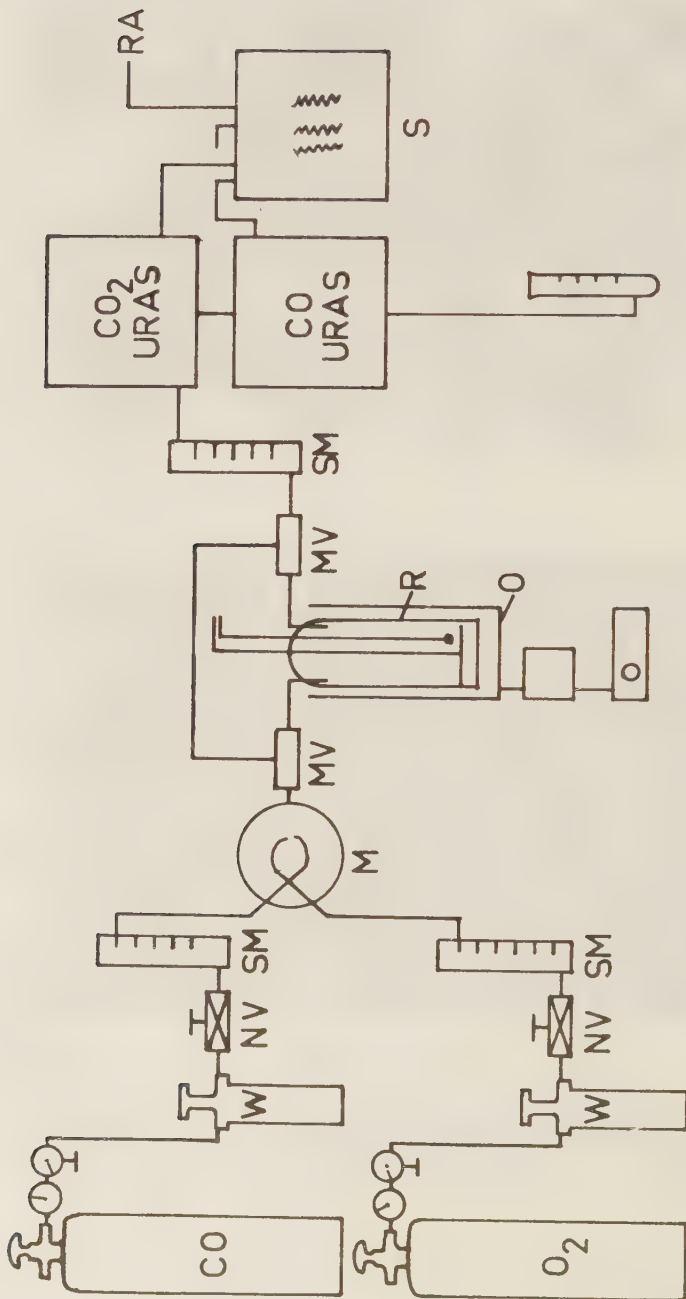


Abb. 6) Schematischer Aufbau der Apparatur

- | | | | | | |
|----|---|--------------------------------|----|---|----------------------------|
| W | = | Waschflasche mit Molekularsieb | R | = | Reaktor |
| NV | = | Nadelventil | O | = | Ofen mit Heizratenregelung |
| SM | = | Stromungsmesser | S | = | Schreiber |
| M | = | Mischkammer | RA | = | Rechneranschluss |
| UV | = | Magnetventil | | | |

die Einstellung der Eduktzusammensetzung unter Kontrolle der Analyseeinheiten. Dazu wird das Gasgemisch nach Durchwirbelung in einer Mischkammer aus Glas mit Hilfe von Magnetventilen über einen Bypass am Reaktor vorbei geleitet. Ein weiterer Strömungsmesser kontrolliert die Gesamtströmungsgeschwindigkeit.

Die Analyseeinheiten für CO_2 (URAS 2T) und für CO (URAS 3G; Fa. Hartmann und Braun) bestehen aus jeweils einem nichtdispersiven Infrarotspektrometer, welches über Differenzmessungen zwischen dem Messgas und dem Eichgas in der Empfängerammer eine kontinuierliche Verfolgung der Gaskonzentration zwischen 0-10 Vol% über vier verschiedenen empfindliche Messbereiche erlaubt. Bei einer Nachweisgrenze von 0,5 % der jeweiligen Messspanne können minimal 20 ppm gemessen werden. Die Anzeigeverzögerung beträgt bei einer Küvettenlänge von 5 mm, einem Volumen von 1,5 ml und einer Gesamtströmung von 9 l/Std. ungefähr 1,6 Sekunden, so dass auch bereits schnelle Änderungen in der Konzentration verfolgt werden können. Die Gesamtströmungsgeschwindigkeit wird über einen Seifenblasenströmungsmesser gegen Atmosphärendruck gemessen.

Während der Reaktion werden die Reaktionsgase zunächst über eine 17 cm lange Vorheizwendel in den in Abb. 7 gezeigten, als Differentialreaktor arbeitenden Strömungsreaktor aus Duranglas geleitet. Das Reaktorvolumen beträgt bei einer Länge von 9 cm und einem Radius von 0,7 cm ca. 14 ml. Ungefähr 1 cm oberhalb des Reaktorbodens befindet sich eine Glasfritte (D2 mit einem Porenradius von 40-90 μm), die einen Katalysatorstaubabtrag verhindern soll. Kurz darüber hängt ein, zu einem Sieb gestanzter, 1,5 cm^2 grosser Silberteller von ca. 300 mg, der mit einem Eisen- Konstantan-Mantelthermoelement (Aussendurchmesser 0,8 mm) punktverschweisst ist, auf dem die Katalysatorschüttung ruht. Über dieses bzw. ein zweites Thermoelement kurz oberhalb des Katalysators können kontinuierlich wahlweise die integrale Temperatur der Schüttung oder die des Gasraumes vermessen werden.

Die Thermoelemente sind in dem Verschlussstopfen des Reaktors mit 2-Komponentenkleber eingeklebt worden, und werden über entsprechende Ausgleichsleitungen zur Registrierung geführt. In dem Stopfen befindet sich weiterhin ein Schacht, über den der Katalysator auf das Silbersieb aufgebracht werden kann. Die Konstruktion erlaubt ein einfaches Auswechseln des Reaktors zu Reinigungszwecken nach durchgeführter Messung.

Das Reaktionsgas strömt durch die gekörnte Katalysatorschüttung über die Analysengeräte in den Abzug. Die Heizung des selbstgewickelten Ofens erfolgt über einen, mittels Transformator und Netzspannungsregler gespeisten Staticor-Regler mit Chromel-Alumel Thermoelementanschluss. Eine lineare, konstante Aufheizung mit variabler Schrittweite auf den gewünschten Sollwert erfolgte über die Kopplung mit einem Heizratenregler (Eigenbau). Die Temperatur des Katalysators bzw. des Gasstromes, die CO - und CO_2 - Konzentration werden über einen Dreikanalschreiber mit linearisierendem Temperaturmesseinschub sowie zweier Gleichspannungseinschübe registriert (Multipenrecorder R-10 der Fa. Rikadenki). Die CO - oder CO_2 - Messdaten wurden wahlweise am Schreibereingang abgegriffen, und über Koaxialkabel einem Rechner zugeführt (PDP11 der Fa. Digital Equipment) und mittels eines Analog/Digitalwandlers auf

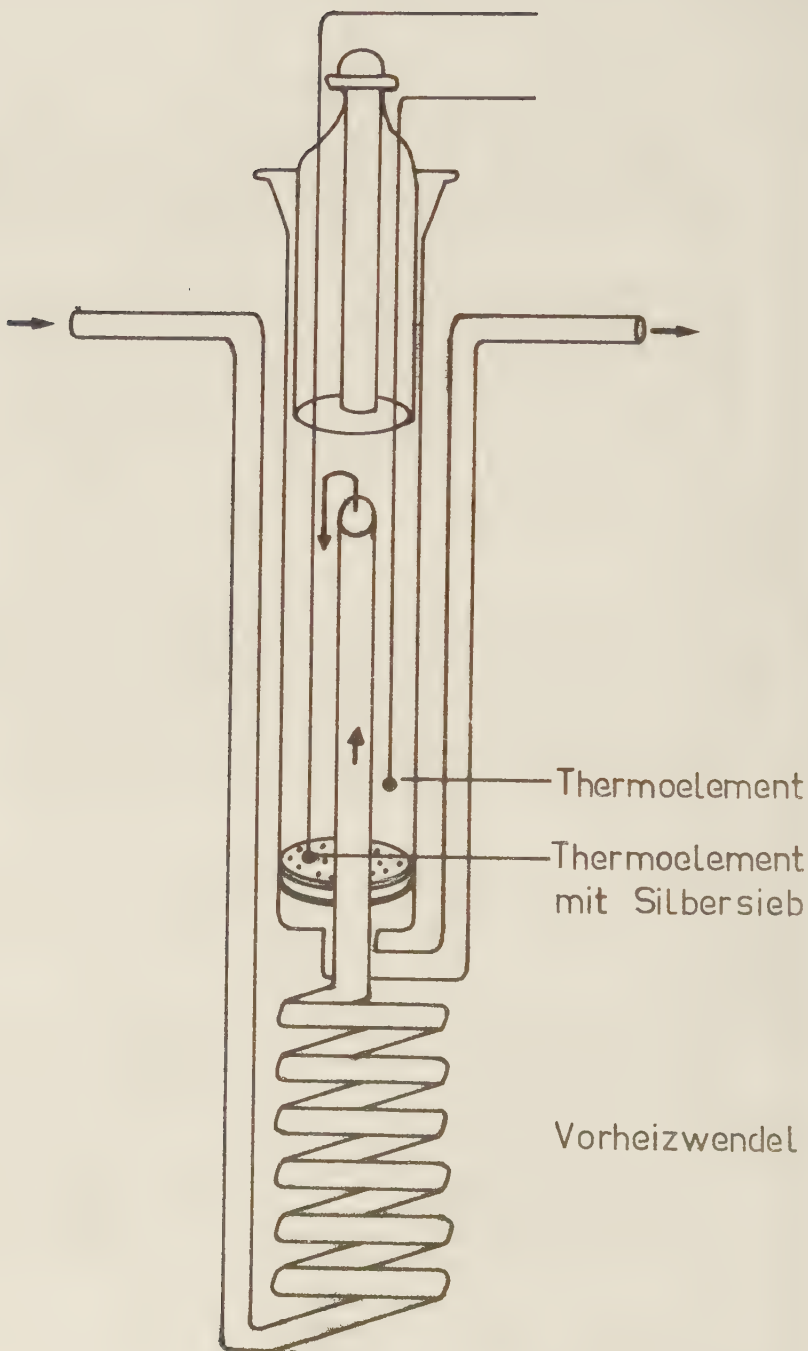


Abb. 7) Reaktor

Disketten gespeichert.

3.2.2 Durchführung und Charakteristik der Messungen

Vor jedem Reaktionsbeginn wurde die Katalysatorschüttung im Reaktor über Nacht mit 5°/Min. auf 330°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur und leicht strömender synthetischer Luft stehengelassen, um die in den Zeolith Hohlräumen sitzenden Wassermoleküle zu verdrängen. Den Ergebnissen der Arbeitsgruppe zufolge ist unter diesen Bedingungen bereits mehr als 90 % des Gesamtwassergehalts entwichen. Dieser Prozess wird im Weiteren als Standardaktivierung bezeichnet. Nach Erreichen der gewünschten Reaktortemperatur T_0 wurde das Reaktionsgas nach einer vorherigen Reinigung über Molekularsiebe über einen Bypass auf die gewünschte Konzentration eingestellt. Bei Start der Reaktion strömte das Gas zunächst zum Vorwärmen durch die im Ofen platzierte Gaswendel, um danach den Katalysator von oben nach unten zu durchfluten. Direkt am Reaktorausgang wurden die Gase über die zwei Ultrarotgasanalysatoren geleitet.

Diese konnten jedoch erst im Verlauf der Arbeit angeschafft werden, so dass die anfänglichen Messungen lediglich über die Katalysatortemperatur verfolgt werden konnten. Die Datenspeicherung und Verarbeitung über den Rechner erfolgte ebenfalls erst in einem späteren Stadium der Arbeit.

Prinzipiell wurden zwei verschiedene Vorgehensweisen bei der Durchführung der Messungen verfolgt:

- a) um einen möglichst schnellen Überblick über das Existenzgebiet der Oszillationen zu erhalten, wurden zunächst Kurzzeitmessungen vorgenommen, d.h. eine Änderung der Kontrollparameter (CO-Konzentration oder Temperatur) wurde ungefähr alle zwei Stunden durchgeführt. Ein Experiment konnte dabei mehrere Tage in Anspruch nehmen.
- b) Langzeitmessungen von bis zu 80 Stunden unter konstanten Bedingungen dienten u.a. zur Erfassung langsamer Änderungen der Katalysatoreigenschaften und zur genaueren Beschreibung nichtperiodischen Verhaltens. Bei diesem Vorgehen konnte ein Experiment auch eine Woche und mehr umfassen.

Wurde der Katalysator erneut in einem weiteren Versuch eingesetzt, erfolgte seine Regenerierung über die Standardaktivierung durch Ausheizen im Gasstrom von synthetischer Luft bei 330°C. Nach Beendigung eines Experimentes wurde der Katalysator über Debye-Scherrer-Röntgenbeugung und TEM untersucht (s. Kap.5).

3.2.3 Überblick über den vermessenen Parameterbereich

Um eine möglichst breite Grundlage für die Diskussion eines Mechanismus der CO-Oxidation zu liefern, wurde die Reaktion über die Änderung folgender

Parameter untersucht:

- 1) Der Einsatz verschiedener Katalysatoren, wie sie in Tabelle 1 beschrieben sind, ermöglichte es, den Einfluss der Pd-Kristallitdichte, deren Teilchengrösse sowie des verwendeten Trägermaterials zu untersuchen.

Tabelle 1:

Kat.	Pd-Gehalt (Gew.%)	Träger	Teilchen- gr. (Å)	Kristallite/ g Kat. $\times 10^{16}$
A	14,7	X-Zeolith	100	2,34
B	4,4	"	"	0,71
C	2,4	"	"	0,38
D	14,7	"	40	36,50
E	0,5	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	20	9,80

Kat.	Pd-Oberfl. m ² /g Kat.	Pd-Atome/ Kristallit	Oberfl.atome Kristallit	Pd/ Dispersität %
A	7,38	35600	4490	12,6
B	2,22	"	"	"
C	1,18	"	"	"
D	18,34	2200	718	32,3
E	1,25	283	180	63,6

Der Katalysator E weist im Gegensatz zur kristallinen Hohlraumstruktur der Zeolithe eine amorphe Trägerstruktur auf und wird in dieser Hinsicht als amorpher Referenzkatalysator eingesetzt. Er wurde von der Fa. Heraeus (Charge 68323) bezogen. Die Anzahl der Pd-Kristallite/g Katalysator sowie die Gesamtoberfläche an Pd- in den verschiedenen Katalysatoren wurde unter Annahme einer Kugelgestalt der Kristallite und dem spezifischen Gewicht von Pd von 12,0 g/ml errechnet.

Die Katalysatoren wurden in gepresster und gesiebter Form in der Regel mit einer Korngrösse von 0,06-0,28 mm eingesetzt. Versuche mit einer Korngrösse von 0,06-0,1 mm zeigten kein abweichendes Verhalten.

- 2) Die Schüttmenge des Katalysators wurde zwischen 7 - 100 mg geändert, wobei die grösste Anzahl der Versuche mit 50 bzw. 20 mg durchgeführt wurden.
- 3) Die CO-Konzentration wurde in einem Bereich von 0,2 - 5 Vol%,
- 4) die Systemtemperatur T_0 zwischen 120 - 250°C variiert.
- 5) Die Strömungsgeschwindigkeit betrug bei fast allen Messungen 9 l/Std.. Lediglich bei den anfänglichen Untersuchungen über die Verfolgung der Oszillationen über die Temperaturänderung wurden systematisch auch 6 und 12 l/Std. vermessen.

Darüberhinaus wurde die Reproduzierbarkeit, das Antwortverhalten des Systems auf verschiedene Störungen sowie das Bifurkationsverhalten untersucht.

4. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE ZUR DYNAMIK DER CO-OXIDATION

In diesem Kapitel sollen aus Gründen der Übersicht zunächst die experimentellen Ergebnisse dargestellt werden, deren Interpretation in Kap. 5 erfolgt.

Die ersten Ergebnisse zum oszillierenden Verhalten dieser Reaktion wurden bereits in (Jae 81) beschrieben. Anhand von Temperaturmessungen konnte hier erstmalig von Oszillationen an Pd-Kristalliten mit homogener Verteilung in einer Zeolithmatrix berichtet werden. Die hier ebenso schon erwähnten Phänomene, wie Hystereseeffekte und nicht vorhersagbares Zünden und Löschen der CO_2 -Produktion wurde im weiteren Verlauf systematischer untersucht, was im Folgenden genauer beschrieben werden soll.

4.01 Das Umsatzverhalten

Die Katalysatoren A-C wurden in einem Temperaturbereich von 130-250°C bei CO-Konzentrationen von 0,2-4 Vol % eingesetzt. Wenn nicht anders bemerkt, betrug die Standardströmungsgeschwindigkeit 9 l/Stunde (230 h^{-1}), die Katalysatorschüttung 50 mg. Ein messbarer Umsatz zu CO_2 fand dabei erst bei Temperaturen ab 120°C statt.

Die Umsatzkurven wurden erhalten, indem bei konstant gehaltener Reaktortemperatur T_0 sukzessive die CO-Konzentration nach jeweils zwei Stunden durchgeführter Reaktion erhöht wurde. In diesen Versuchen wurde der Umsatz über die Erwärmung der Katalysatorschüttung gegenüber der zuvor eingestellten Reaktortemperatur T_0 , $T_R - T_0 = \Delta T$ vermessen.

In Abb. 8 kann deutlich die lineare Abhängigkeit der produzierten Wärmemenge von der angebotenen CO-Konzentration an Katalysator C bei $T_0 = 180^\circ\text{C}$ bzw. 220°C abgelesen werden. Eine anfängliche Abschätzung des Umsatzes erfolgte zu einem Zeitpunkt, wo noch keine Gasanalysatoren zur Verfügung standen, über die Katalysatorerwärmung bei spontaner Zündung der Reaktion und der maximalen Enthalpieproduktion bei der eingesetzten CO-Menge. Sie liess den Schluss auf einen nahezu 100 %igen Umsatz zu, was durch spätere CO- und CO_2 -Analysen bestätigt werden konnte. Das obere Umsatzniveau lag generell zwischen 92-98 %.

Die beobachteten Steigungsunterschiede in den Umsatzgeraden bei verschiedener Temperatur werden auf eine unterschiedliche Wärmeabstrahlung zurückgeführt. Das lineare Verhalten konnte an allen eingesetzten Katalysatoren bis zu der maximal verwendeten CO-Konzentration von 6 Vol% beobachtet werden.

Daraus ergibt sich eine hohe katalytische Aktivität, die prinzipiell über das globale Mass einer turn-over-number charakterisiert werden kann. Da eine Sättigung der Reaktionsgeschwindigkeit im vermessenen Parameterbereich jedoch nicht erhalten wurde, kann hier lediglich ein Anhaltspunkt für eine untere Grenze gegeben werden. Für 50 mg des Katalysators C beträgt sie bei 5,7 Vol% CO und einer Strömungsgeschwindigkeit von 9 l/Std. ca. 2,43

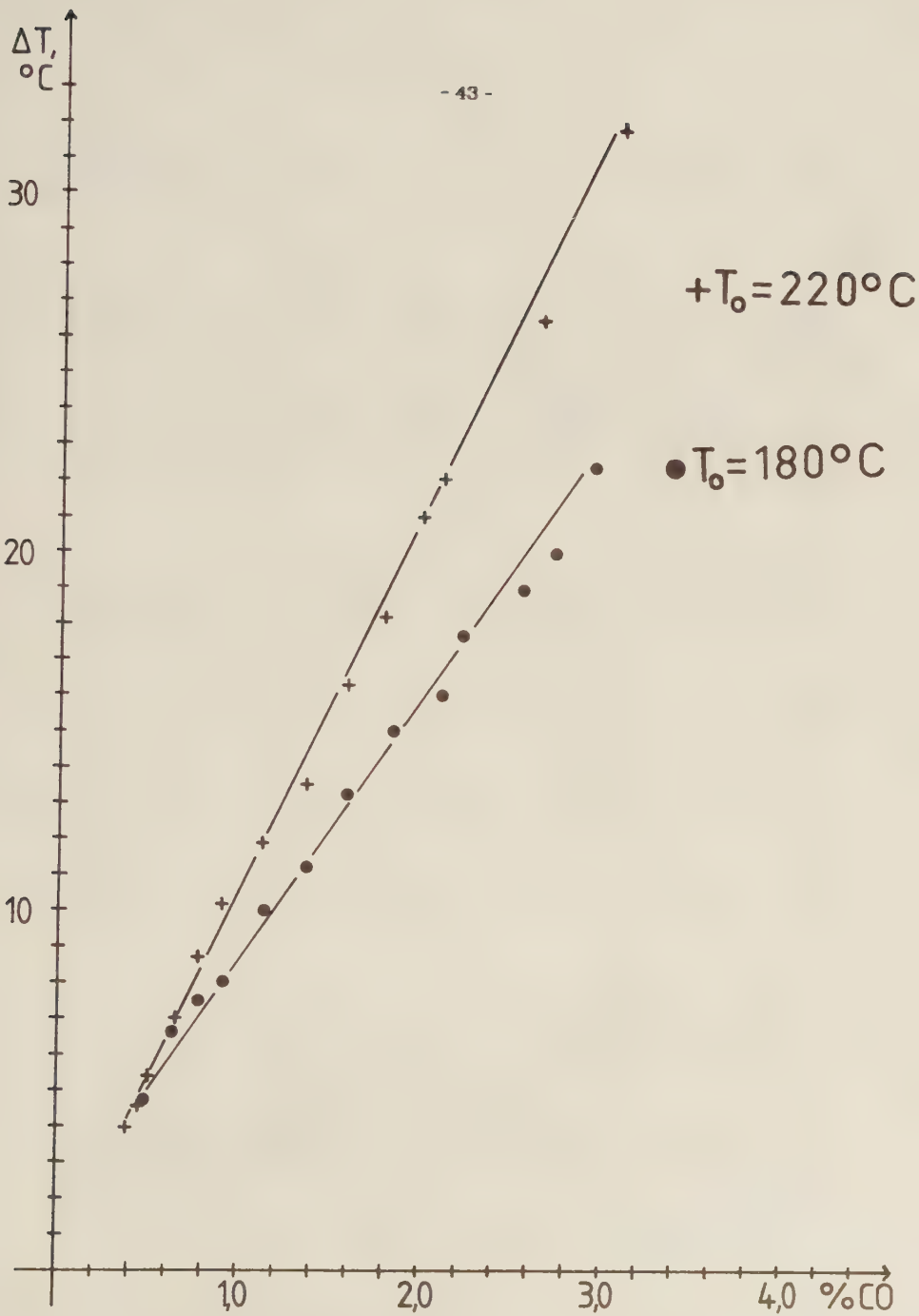


Abb. 8) Umsatzverhalten von Katalysator C bei $T_0 = 180^\circ\text{C}$ und $T_0 = 220^\circ\text{C}$

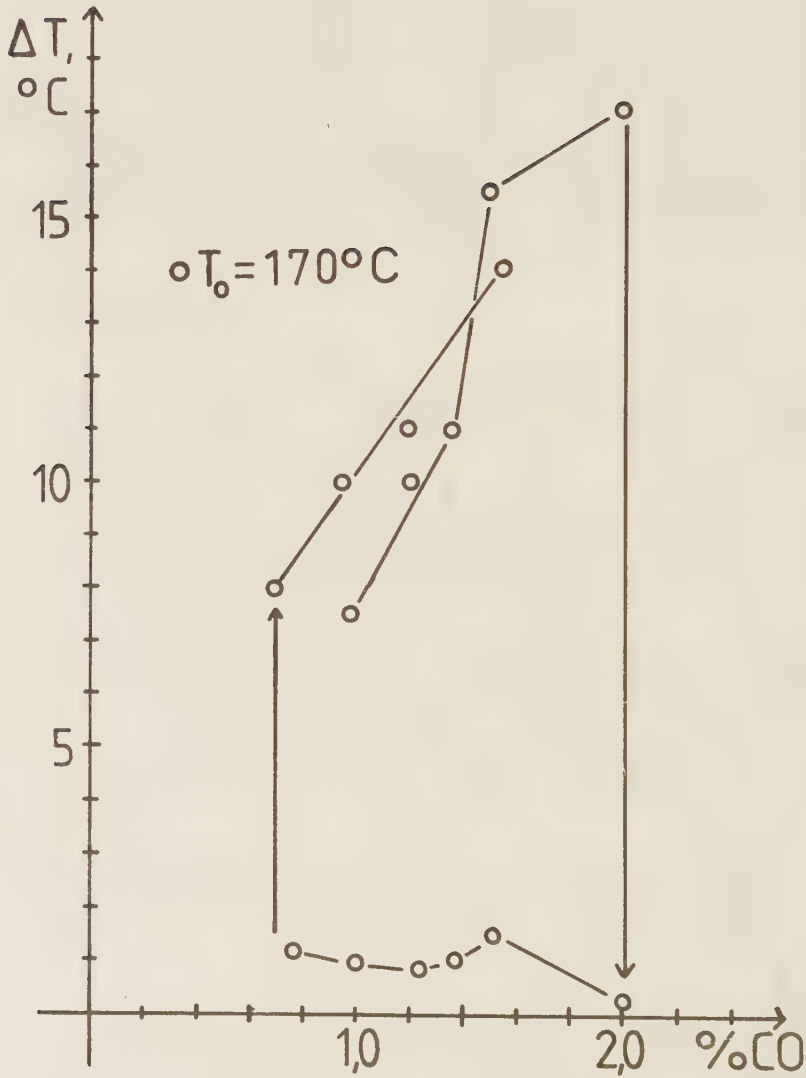


Abb. 9a) Hystereseverhalten von Katalysator C Bei $T_0 = 170^\circ\text{C}$

CO-Moleküle/Oberflächen Pd-Atom Sekunde oder $1,5 \times 10^{15}$ CO-Moleküle/cm² Pd-Oberfläche.

4.02 Das Hystereseverhalten

An allen drei Katalysatoren trat bei Temperaturen zwischen 130-170°C ein Hystereseverhalten auf (s. Abb. 9 a). Dargestellt ist hier der Hystereseverlauf von Katalysator C bei 170°C. Dieser zeichnet sich dadurch aus, dass die Reaktion bei einer bestimmten kritischen CO-Konzentration sofort nach der Konzentrationserhöhung verlöscht, und auf ein niedriges Umsatzniveau abfällt. Eine Regeneration tritt in diesem Zustand ohne äusseren Eingriff auch nicht nach bis zu 22 Std. ein. Ein Zünden der Reaktion kann erst wieder erreicht werden, wenn die Eduktkonzentration unterhalb eines bestimmten Wertes gedrosselt wird. Dabei kann eine leichte Umsatzerhöhung bis zum Zündpunkt beobachtet werden.

A) Einfluss der Temperatur auf die Hysteresen

Untersucht man dieses Phänomen bei zunehmender Reaktortemperatur T_0 , so lässt sich deutlich eine Verschiebung der Lösch- und Zündpunkte zu höheren CO-Konzentrationen beobachten (s. Abb 9b). Dargestellt ist das Umsatzverhalten an Katalysator C bei 150, 160 und 170°C. Gleichzeitig lässt sich eine Verbreiterung der Hysterese erkennen.

In dem Temperaturbereich unterhalb von 170°C kann bereits vor Erreichen des Löschpunktes ein zeitweiliger Umsatzausfall beobachtet werden, der jedoch ohne äussere Manipulationen wieder auf das ursprüngliche Niveau zurückkehrt.

Ebenso werden Löschvorgänge mit Haltepunkten registriert, d.h. der Umsatz fällt stufenweise bis zum endgültigen Ausfall ab. Diese Beobachtungen, die im Weiteren als nicht-periodische Multistabilitäten bezeichnet werden, sollen in Abschnitt 4.07 beschrieben werden.

Eine ähnliche Abhängigkeit des Hystereseverhaltens von der Temperatur wurde ebenso bei den Katalysatoren A und B beobachtet.

B) Einfluss der Pd-Dichte

Vergleicht man die Katalysatoren untereinander, macht sich der Einfluss der abnehmenden Pd-Kristallitdichte bemerkbar: in Abb. 9c) zeigt sich im Vergleich der Proben A-C bei 150°C eine Verschiebung zu höheren CO-Konzentrationen und eine Verbreiterung der Hysterese, wie es mit steigender Temperatur an Katalysatorproben gleicher Kristallitdichte festgestellt wurde.

Mit steigendem Pd-Gehalt wurde dabei ausserdem eine höhere Aktivität bei niedrigen Temperaturen beobachtet. Während ein merkbarer Umsatz bei Katalysator C erst bei 150°C und bei B bei 140°C festgestellt werden konnte, war Katalysator A bereits bei 133°C aktiv. Allerdings lagen hier die Lösch- und Zündpunkte bei einer sehr niedrigen CO-Konzentration dicht beieinander, so

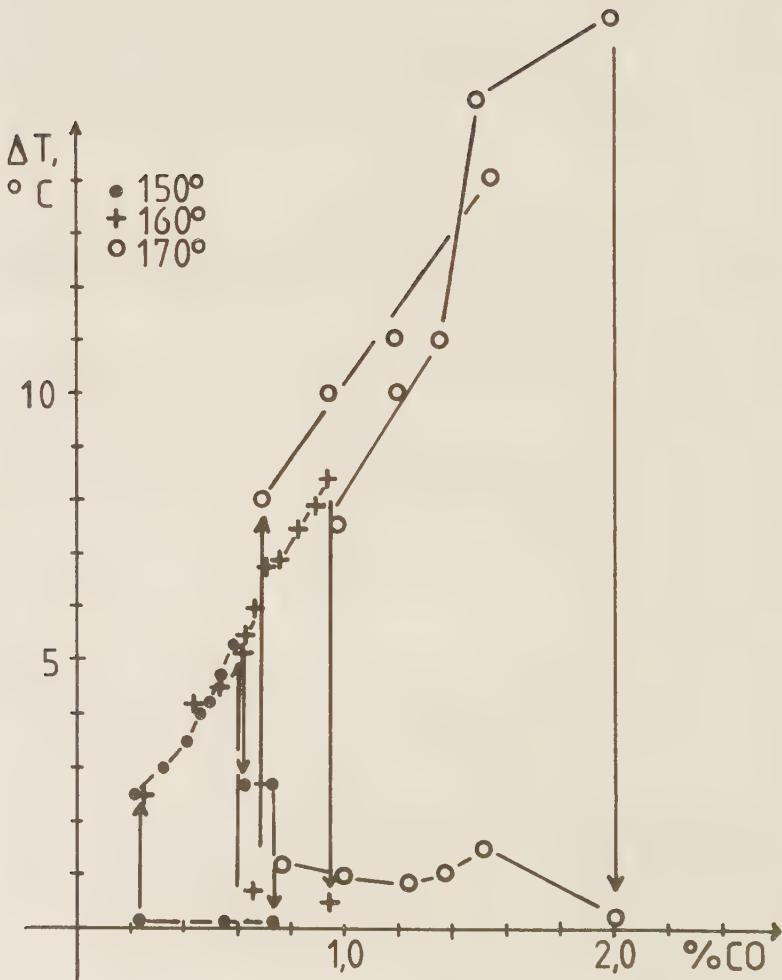


Abb. 9b) Einfluss der Temperatur auf das Hystereseverhalten bei Katalysator C bei $T_A=150^{\circ}\text{C}$, 160°C und 170°C

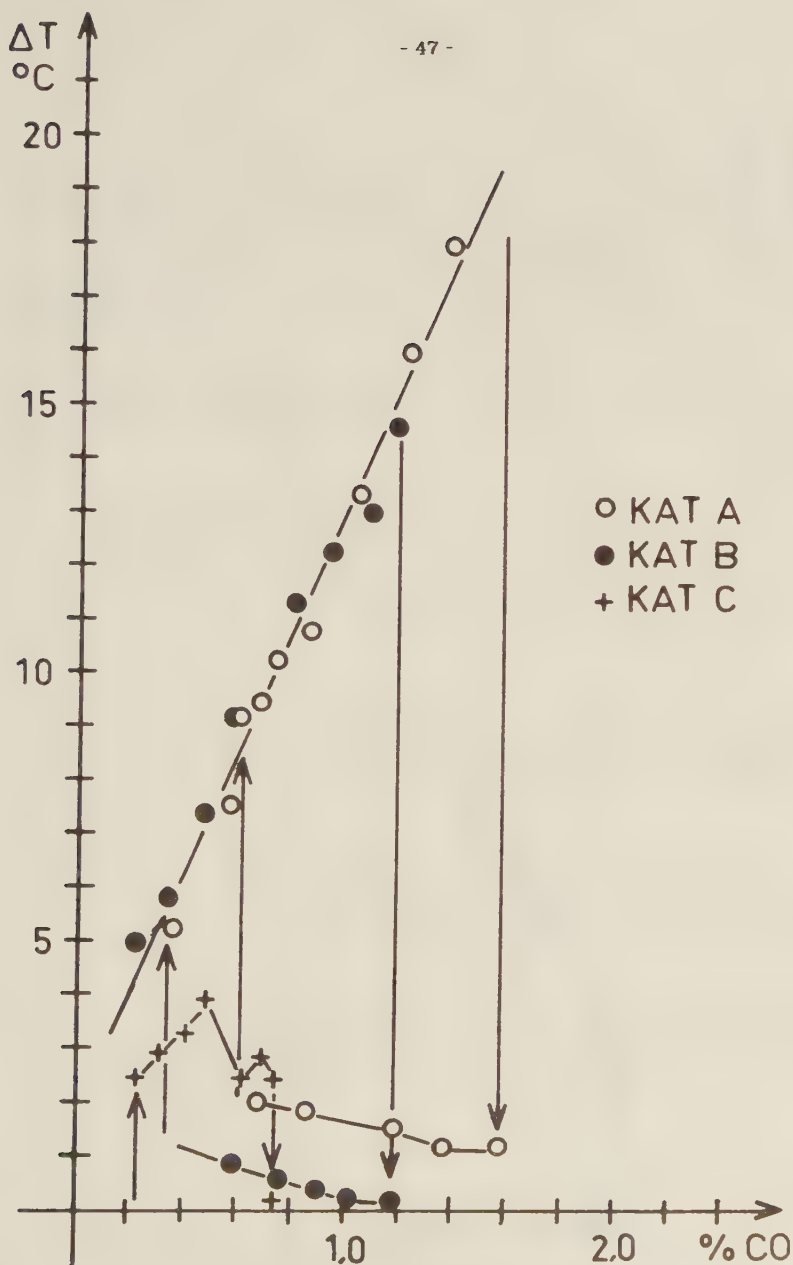


Abb. 9c) Einfluss der Pd-Kristallitdichte auf die Hysterese bei $T_0 = 150^\circ\text{C}$. Pd-Kristallite/g Kat. $\times 10^{18}$.
Kat.A=2,34, Kat.B=0,71, Kat.C=0,38

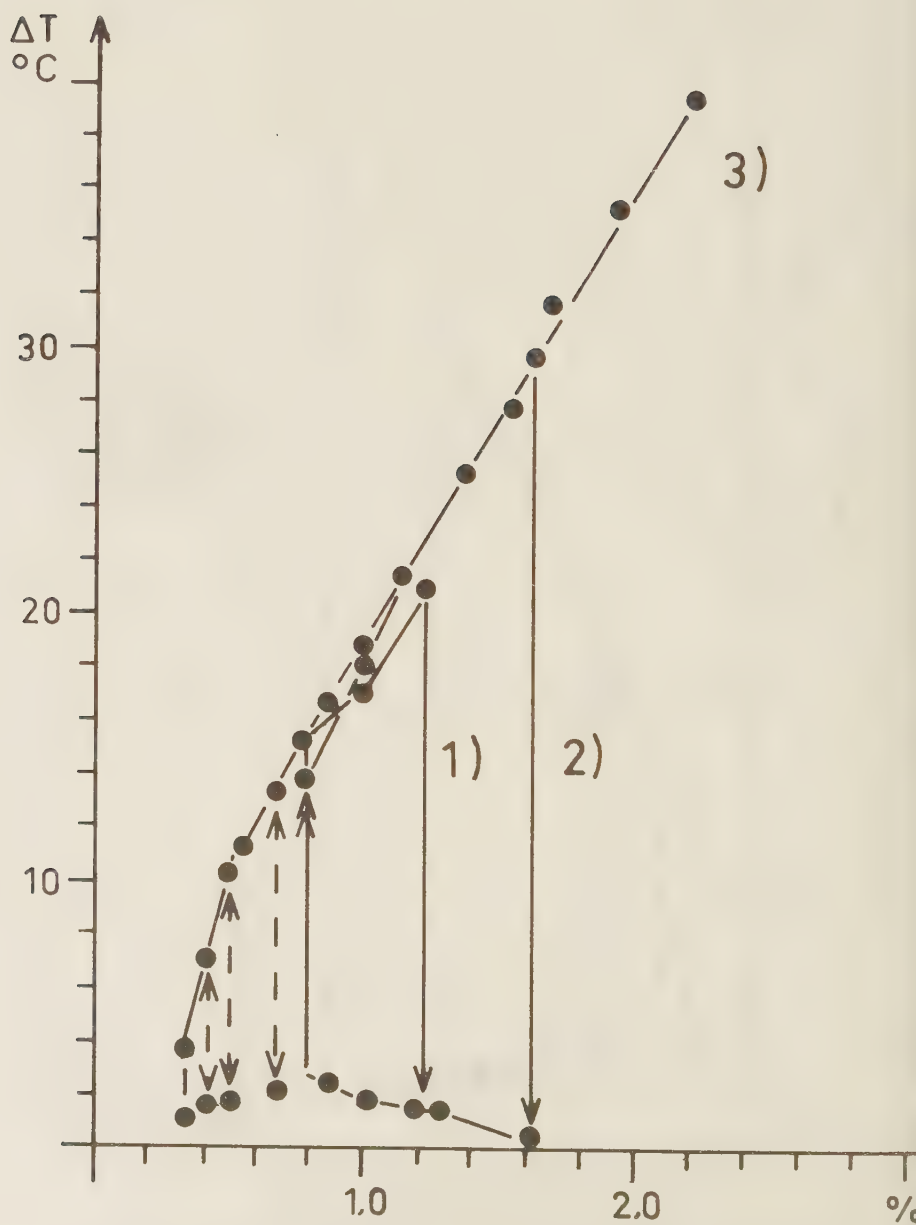


Abb. 9d) Mehrfachumlauf einer Hysterese an Katalysator A bei $T = 150^\circ\text{C}$

dass eine CO_2 -Produktion nur bis zu 0,25 Vol% CO im Eduktgas stattfand.

Die beobachtete Verschiebung der Löschpunkte unter Verwendung von Katalysatoren mit unterschiedlichem Pd-Gehalt erfüllt nicht die Vorstellung, dass bei einer grösseren Gesamt-Metalloberfläche Vergiftungserscheinungen erst bei einer entsprechend grösseren CO-Konzentration auftreten. Berechnet man den absoluten Anteil von CO-Molekülen pro Oberflächen-Pd-Atom an den jeweiligen Löschpunkten, zeigt sich, dass gerade der Katalysator mit grosser Pd-Oberfläche, aber auch hoher Pd-Kristalldichte, wesentlich eher in der Reaktion löscht, als die anderen.

Dieses Verhalten geht aus Tabelle 2 hervor. Die Angabe mehrerer Löschpunkte bezieht sich auf Mehrfachumläufe der Hysteresen (s.u.). Alle Werte wurden den Messungen bei $T_0 = 150^\circ\text{C}$ entnommen.

Tabelle 2:

Katalysator	Konzentration am Löschpunkt Vol% CO	CO-Moleküle/ Pd-Atom Sek	Pd-Oberfläche m^2/g Katalysator
A	1,20 bzw. 1,60	0,15 bzw. 0,21	14,7
B	0,78 bzw. 1,20	0,33 bzw. 0,50	4,4
C	0,78	0,57	2,4

C) Mehrfachdurchläufe der Hysterese

Bei mehrfachem Umlauf der Hysterese erfolgt eine Veränderung des Katalysators in der Art, dass der Löschpunkt bei jedem Durchlauf etwas weiter zu höheren CO-Konzentrationen hinausgeschoben wird und dabei sogar Übersprungen werden kann, so dass ein Verlöschen auch bei weiterer CO-Erhöhung nicht mehr auftritt (s.Abb. 9d).

Dargestellt ist Katalysator A bei 150°C . Durch die gestrichelten Linien im Bereich niedriger CO-Konzentrationen sollen die nicht-periodischen Multistabilitäten angedeutet werden. Bei diesem Versuch liegen die Zündpunkte jeweils bei einer ähnlichen CO-Konzentration. In anderen Versuchen zeigte sich jedoch in der Regel auch hier bei jedem Umlauf eine leichte Verschiebung zu höheren Werten.

Insgesamt zeichnen sich die beiden verschiedenen Äste der Hysteresen dadurch aus, dass auf dem Niveau des annähernd vollständigen Umsatzes mit Start der Reaktion sofort Konzentrationsoszillationen auftreten, während bei niedrigem Umsatz lediglich stationäres Verhalten anzutreffen ist.

4.03 Oszillationsmuster mit Selbstähnlichkeit

Die anfänglich vermessenen Temperaturoszillationen lieferten lediglich eine sehr schlechte Auflösung des Oszillationsmusters. Demgegenüber konnte mit

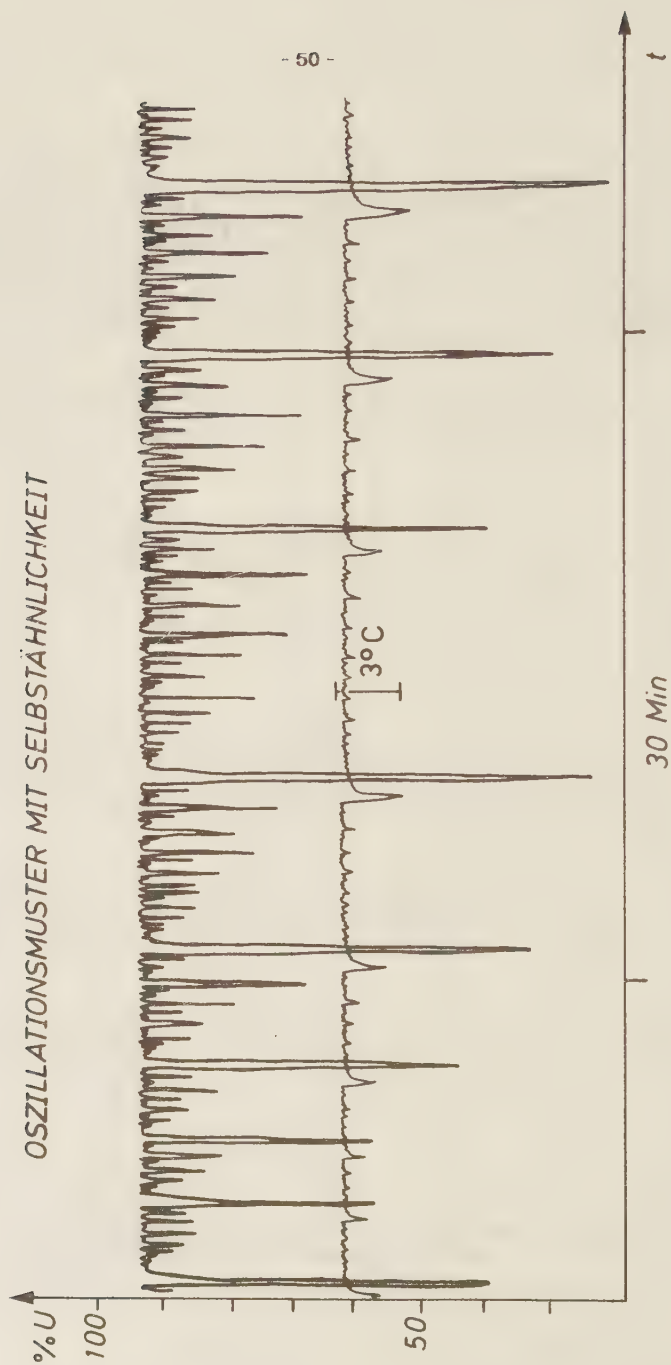


Abb. 10) Repräsentatives Oszillationsmuster mit Selbstähnlichkeit.
 CO_2 - und Temperaturoszillationen in Abhängigkeit von der Zeit

Hilfe der verwendeten Gasanalysatoren eine wesentlich detailliertere Schwingungsstruktur vermessen werden. Repräsentativ für einen grossen Bereich der CO-Konzentration und Temperatur sind die komplexen Oszillationsmuster, wie sie in Abb. 10 zu sehen sind.

Dargestellt sind CO₂-Oszillationen unter konstant gehaltenen Bedingungen, die durch plötzliche Änderungen in der Reaktionsgeschwindigkeit reversible Umsatzeinbrüche darstellen. Die simultan vermessenen Temperaturoszillationen wurden aus Gründen einer besseren Übersichtlichkeit etwas vorgelagert eingezeichnet.

Deutlich zu erkennen sind dabei lange, sägezahnähnliche Perioden von ungefähr 30 Minuten. Sie sind so strukturiert, dass das globale Muster erneut als Teilstruktur in den Untereinheiten einer Periode wiederkehrt, und auch hier eine weitere Verschachtelung erfährt, bis die Grenze der Auflösung erreicht ist. Zeitgleich zu den Umsatzeinbrüchen und damit zu den CO₂-Minima treten die Temperatureinbrüche und CO-Maxima auf. Die Massebilanz wird vollständig durch die Summe der CO- und CO₂-Konzentration erfüllt.

Dieses Oszillationsmuster soll in Anlehnung an Mandelbrot als ein fraktales Muster bezeichnet werden (Man 77). Damit werden Kurven, Flächen oder Körper bezeichnet, deren Dimension die der topologischen Dimension übersteigt und nichtganzzahlig ist, und wo eine Ausschnittsvergrößerung einer Untermenge des Musters dem Gesamtmuster wieder ähnlich ist (s. auch Kap.6).

Während durch die Definition eine unendliche Wiederkehr dieser Eigenschaft festgelegt wird, erfährt der Fraktalbegriff hier eine Einschränkung, da in den Oszillationsmustern nur eine begrenzte Auflösung durch die experimentellen Randbedingungen erreicht werden kann. Dennoch wurde z.B. durch die Verfolgung des, im Vergleich zu den Temperaturschwingungen wesentlich stärker strukturierten CO₂-Oszillationsmusters deutlich, dass die Anwendung dieses Begriffes hier ihre Berechtigung hat.

Andererseits kann durch die vorgegebene Parameterwahl die Anzahl der ineinander verschachtelten Struktureinheiten variiert werden, was im Weiteren als Tiefe der Verschachtelung oder Stärke des fraktalen Charakters bezeichnet werden soll.

4.04 Einfluss der CO-Konzentration auf die Oszillationen bei verschiedenen Katalysatoren

Wenn auch sehr undeutlich, so konnte doch bereits aus den ersten Messungen anhand von Temperaturoszillationen der Einfluss der CO-Konzentration beobachtet werden. In Abb. 11a erkennt man an den Ausschnitten aus der Zeitserie, vermessen an Katalysator C, bei steigender CO-Konzentration zunächst eine leichte Zunahme der Temperatureinbrüche bis zu maximal 1,5°C. Im weiteren Verlauf erfolgt ein Zusammenziehen der Amplituden und ein Übergehen in weniger strukturierte Oszillationen.

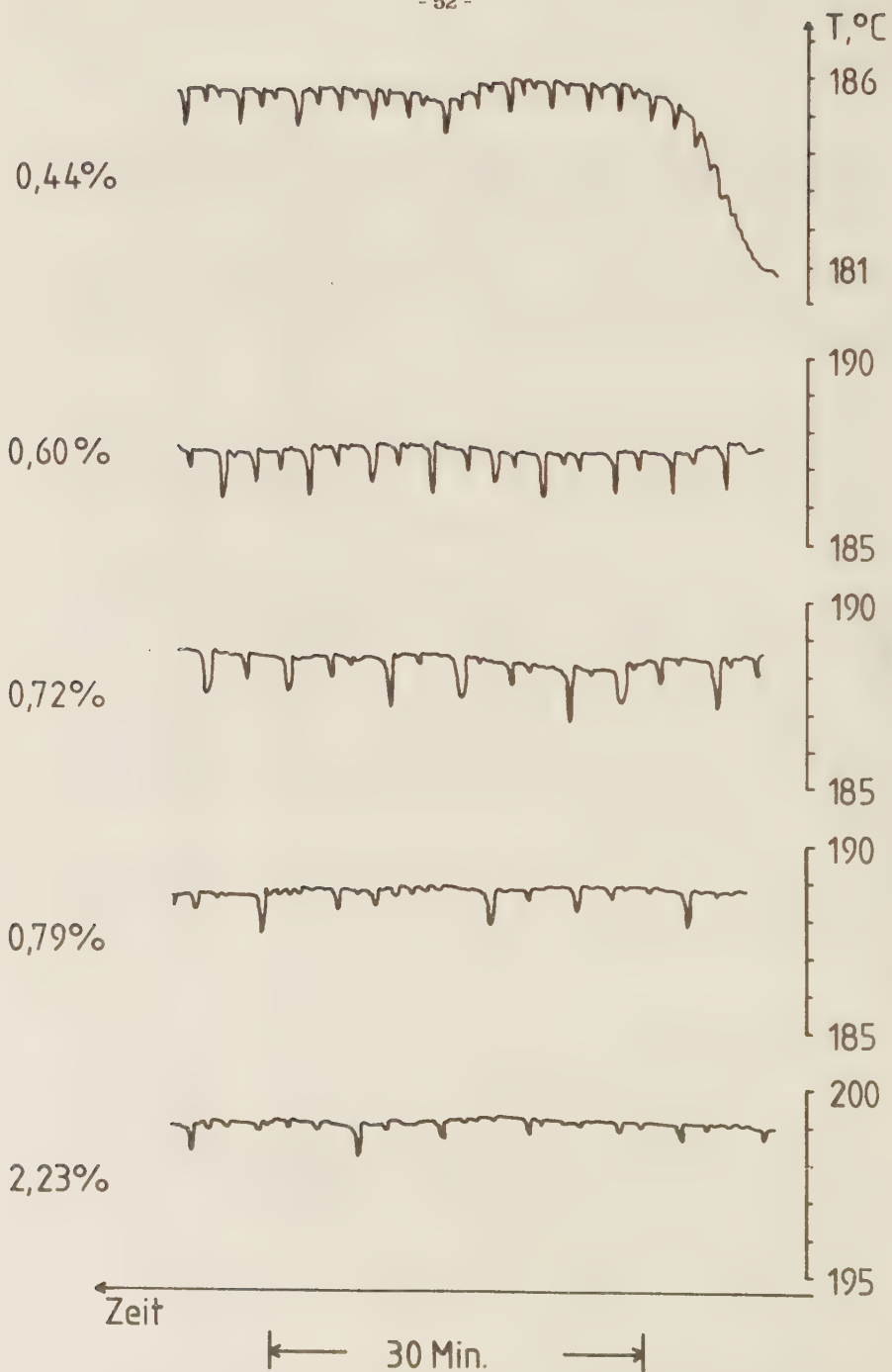


Abb. 11) Einfluss der CO-Konzentration an Katalysator C bei $T = 180^\circ\text{C}$

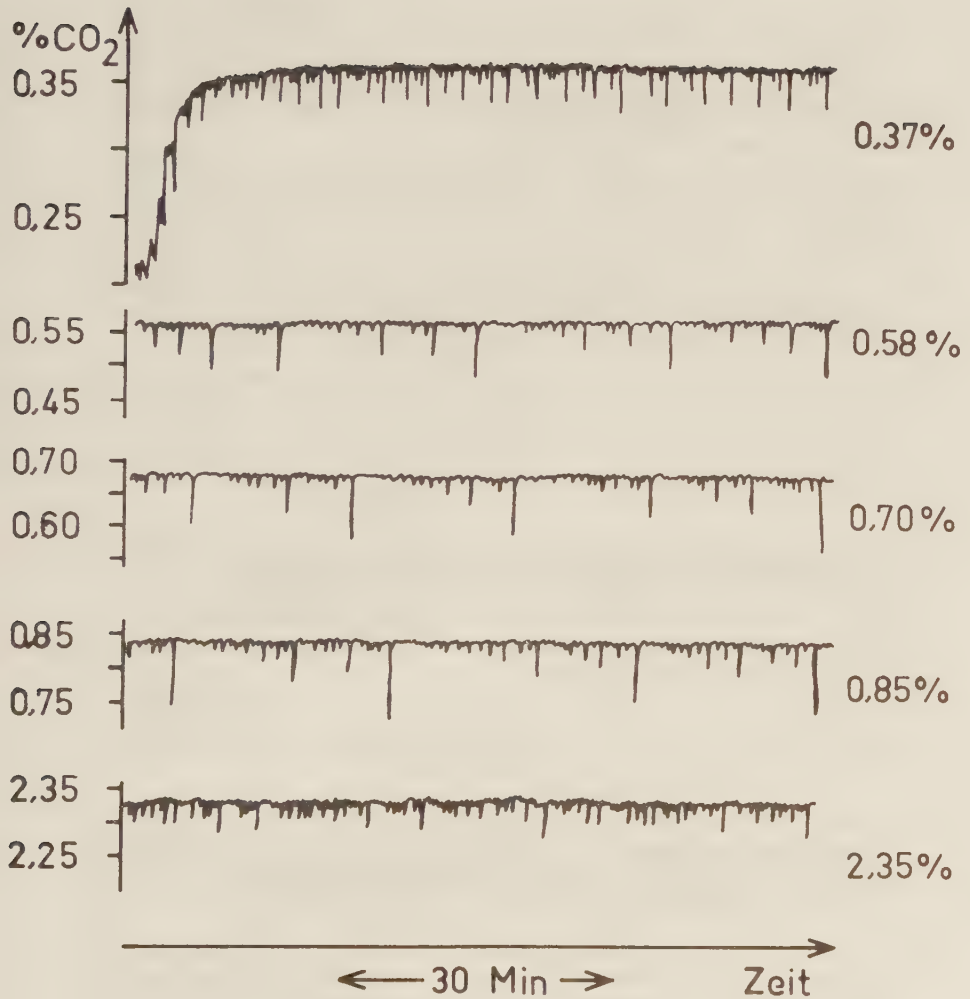


Abb. 11) Einfluss der CO-Konzentration an Katalysator C bei $T_0=180^\circ\text{C}$ auf b) die CO_2 -Oszillationen

Ausgeprägter kann dieses Verhalten an einer neuen Probe des gleichen Katalysators unter den gleichen Bedingungen durch die Verfolgung der CO_2 -Konzentration beobachtet werden (s. Abb. 11b). Man sieht, dass die Feinstruktur der Oszillationen durch die Temperaturmessungen nicht aufgelöst wurde. Hier kann bereits das Oszillationsmuster mit Selbstähnlichkeit erahnt werden. Es geht wiederum bei höheren Konzentrationen unter Abnahme der maximalen Amplituden in ein chaotisches Muster über.

Wesentlich deutlicher als bei den Temperaturoszillationen kann der Einfluss der CO-Konzentration auf die Musterbildung bei Katalysator A, also einem Katalysator mit deutlich höherem Pd-Kristallitgehalt als Katalysator C, studiert werden (s. Abb. 12). Nachdem bei zunächst niedrigen Konzentrationen sehr kleine Oszillationen auftreten, bilden sich sehr schnell, anfangs noch mit kurzen Perioden, die bereits erwähnten Oszillationen mit Selbstähnlichkeit heraus. Der fraktale Charakter dieser Muster nimmt mit steigender Konzentration zu, wobei gleichzeitig die maximalen Umsatzeinbrüche und die Perioden anwachsen.

Bei mittleren CO-Konzentrationen wird ein Amplitudenmaximum erreicht, so dass sich bei einer weiteren Erhöhung die Amplituden wieder verkleinern und gleichzeitig der fraktale Charakter der Struktur in ein mehr chaotisches Muster übergeht. Erfolgt eine weitere CO-Erhöhung bis zu 4-5 Vol%, so ziehen sich die Amplituden immer weiter zusammen, Perioden werden schwerer erkennbar, bis letztlich ein stationärer Zustand ohne Oszillationen erreicht ist.

Ein Ausschnitt aus der Zeitserie, die mit dem amorphen Trägerkatalysator E bei $T_0 = 180^\circ\text{C}$ aufgenommen wurde, weist neben der noch deutlicheren Ausprägung der Sägezahnstruktur mit Selbstähnlichkeit bei höheren Konzentrationen die Ausbildung von Schultern bzw. Haltepunkten in den grössten Umsatzeinbrüchen auf (s. Abb. 13). Zur besseren Veranschaulichung wurde die Zeitskala gespreizt. Die Ausfälle weisen anstelle der sonst üblichen 20-30 Sekunden hier eine Halbwertsbreite bis zu 2,5 Minuten auf.

Eine Erhöhung der CO-Konzentration über 1,25 Vol% hinaus bewirkt ein Verlöschen der Reaktion, wie es ansonsten lediglich bei niedrigeren Temperaturen beobachtet wurde. Ein selbständiges Zünden trat unter diesen Bedingungen innerhalb von 22 Stunden nicht auf.

Als aussagekräftiges Mass für die Oszillationsfähigkeit der eingesetzten Proben kann die maximale Länge der in einer Periode vorkommenden Amplituden angesehen werden. Sie gibt Auskunft über die Anzahl der Pd-Kristallite, die sich zu einem Zeitpunkt in einem gelöschten bzw. weniger aktiven Zustand befinden, und kann somit auch als Mass für die Synchronisation interpretiert werden.

Vergleicht man nun die drei Katalysatoren, die sich durch eine zunehmende Pd-Kristallitdichte von Katalysator C nach A unterscheiden, dann kann man anhand der steigenden Ausprägung der Fraktalstruktur sowie der Amplituden auf eine verstärkte Synchronisation der ablaufenden katalytischen Prozesse schliessen. Die dabei lediglich an Katalysator E aufgetretenen Löscheffekte können möglicherweise auf die kleinere Teilchengrösse von 20 Å gegenüber der sonst 100 Å grossen Pd-Kristallite zurückgeführt werden.

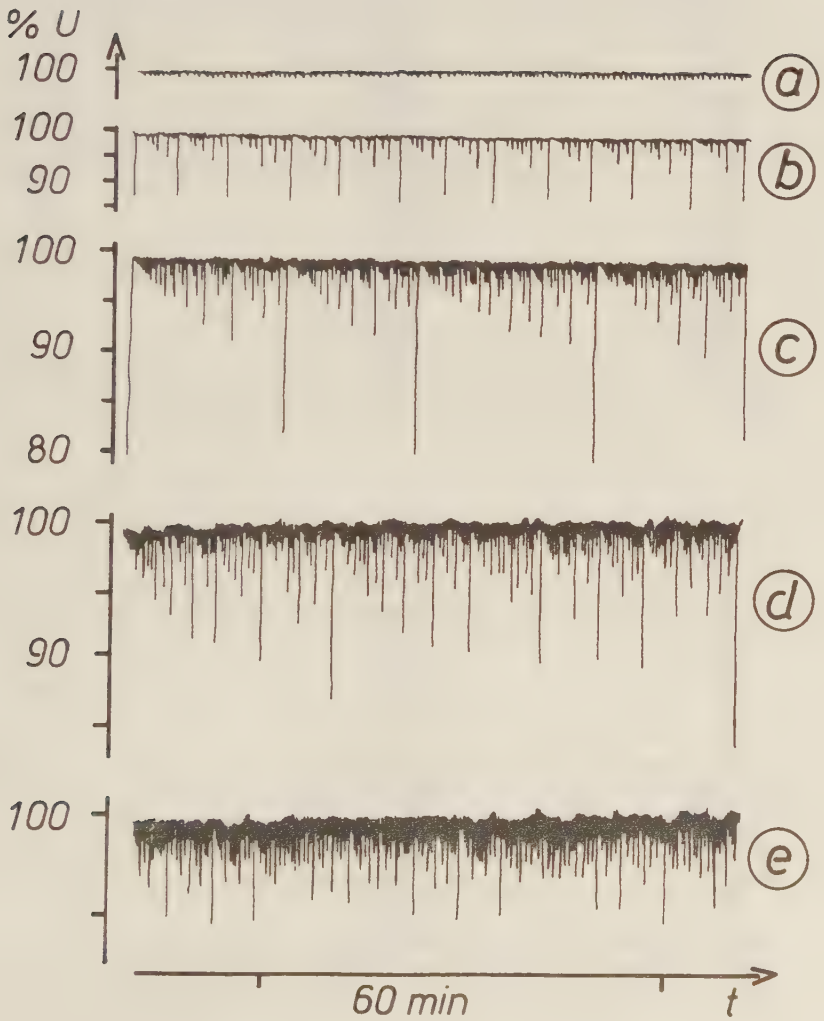


Abb. 12) Einfluss der CO-Konzentration auf Katalysator A bei $T_0 = 200^\circ\text{C}$ und a) 0,32 Vol%, b) 0,87 Vol%, c) 1,80 Vol%, d) 2,82 Vol%, e) 3,9 Vol%

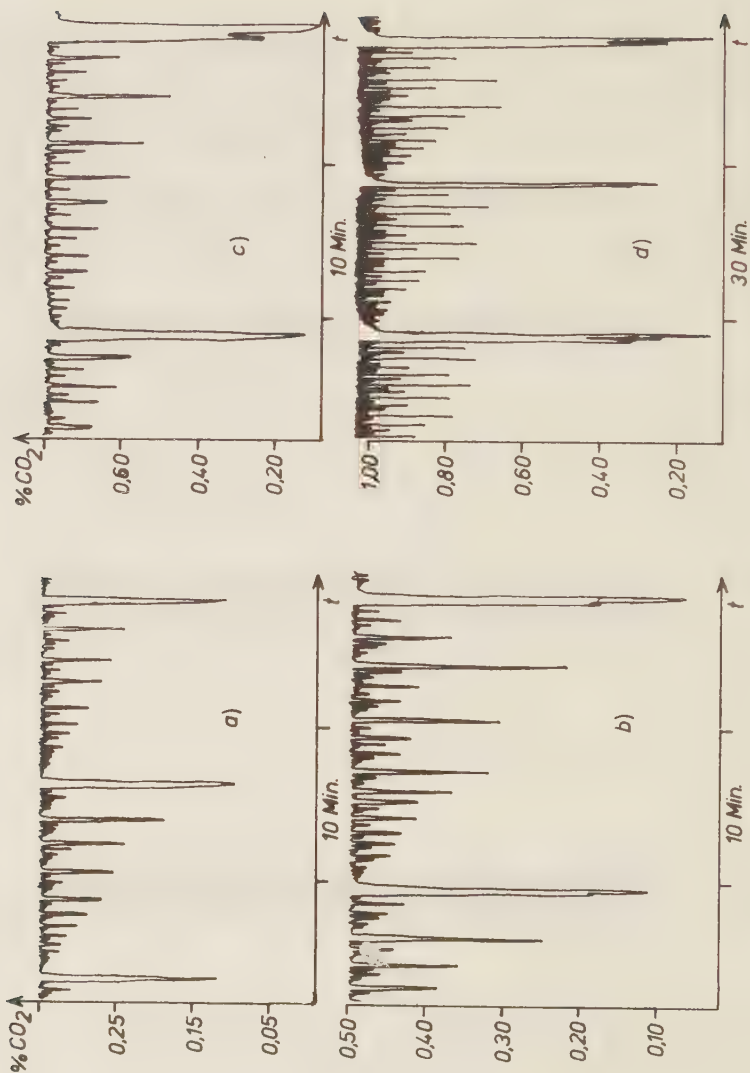


Abb. 13) Einfluss der CO-Konzentration auf Katalysator E bei $T_0 = 180^\circ\text{C}$ und a) 0,37 Vol%, b) 0,50 Vol%, c) 0,80 Vol%, d) 1,1 Vol%

Die Abhängigkeit der Amplitudenmaxima von der Pd-Kristallitdichte geht besonders deutlich aus Abb. 14 hervor. Hier ist der minimale Umsatz zu CO_2 während der Oszillationen in Abhängigkeit von der CO-Konzentration für die Katalysatoren A,B,C und E bei $T_0 = 180^\circ\text{C}$ aufgetragen, wobei ein ähnliches Verhalten auch bei anderen Temperaturen zu beobachten ist.

Mit steigender Pd-Kristallitdichte nimmt die maximale Amplitude der Oszillationen deutlich zu, die z.B. bei 1 Vol% CO für Katalysator C ca. 13 %, für B ca. 21 %, für A bereits ca. 43% und für E schliesslich ca. 88 % vom Umsatz beträgt. Weiterhin kann die Existenz eines Amplitudenmaximums bei allen Katalysatoren festgestellt werden.

Prinzipiell ist eine Zunahme der Amplitudenmaxima mit der Zeit bei Langzeitmessungen zu beobachten. In der Tendenz wird dabei nach ca. 4-5 Stunden stationäres Verhalten erreicht.

Wie bei den Amplituden, so kann auch eine Zunahme der Perioden in Abhängigkeit von der Konzentration festgestellt werden, soweit eine Zuordnung von Perioden durch eine ausgeprägte Fraktalstruktur überhaupt möglich ist. Auch hier ist ein Anwachsen der Periodenlängen mit der Zeit besonders im Anfangsbereich zu erkennen. Dabei ist eine strenge Korrelation zwischen Amplitudenmaxima und Periodendauer nicht vorhanden.

Bei einem Vergleich der Amplitudenmaxima an verschiedenen Katalysatoren muss angemerkt werden, dass die Darstellung in Abb. 14 lediglich als eine qualitative Aussage aufgefasst werden darf. In der Tendenz treten bei steigender Pd-Kristallitdichte zwar immer die grösseren Amplituden auf, vergleicht man jedoch mehrere Messungen an einem Katalysator, so können Differenzen bis zu 6 % Umsatzrückgang auftreten. Von einer strengen Reproduzierbarkeit kann in diesen Versuchen also nicht gesprochen werden, d.h. die Synchronisationsfähigkeit im Oszillationsprozess ist bei jedem Versuchsdurchlauf etwas anders.

4.05 Einfluss der Temperatur

Einen ähnlichen Effekt wie die Erhöhung der CO-Konzentration im Eduktstrom bei konstant gehaltener Reaktortemperatur liefert die Erhöhung der Temperatur bei konstanter CO-Zufuhr: oberhalb von $120\text{--}130^\circ\text{C}$ erfolgt erstmalig eine messbare CO_2 -Produktion, die sofort sehr unregelmässige Umsatzschwankungen mit spontanen Zünd- und Löschvorgängen aufweist. Bei etwas höheren Temperaturen bilden sich regelmässige Oszillationen aus, die in ihrer Struktur am deutlichsten bei 180°C als die sägezahnähnlichen Fraktale zu erkennen sind.

Bei noch höheren Temperaturen erfolgt, ähnlich wie bei Erhöhung der CO-Konzentration, die Abnahme der Amplituden. Die Periodenlängen können auf Grund immer unregelmässigerer Oszillationen nicht mehr angegeben werden. In dieser Parameterrichtung stabilisiert sich also der Ast des oberen Reaktionsniveaus, d.h. bei langsamen Abklingen der Oszillationen verläuft die Reaktion weiterhin mit einem ungefähr 95 %igem Umsatz.

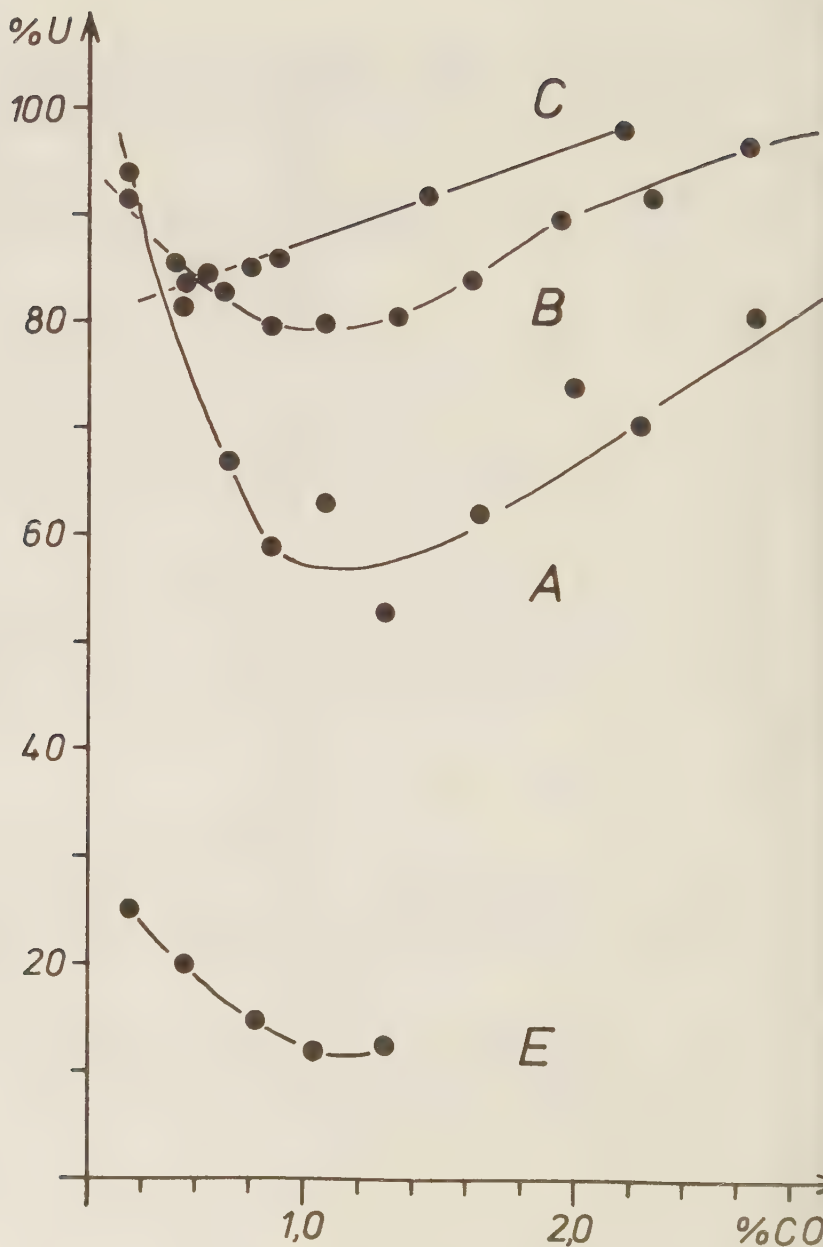


Abb. 14) Einfluss der Pd-Kristallitdichte auf den maximalen Umsatzrückgang während der Oszillationen bei $T_0 = 180^\circ\text{C}$.
Pd-Kristallite/ ρ Kat. $\times 10^{16}$. Kat C=0.38 Kat B=0.71

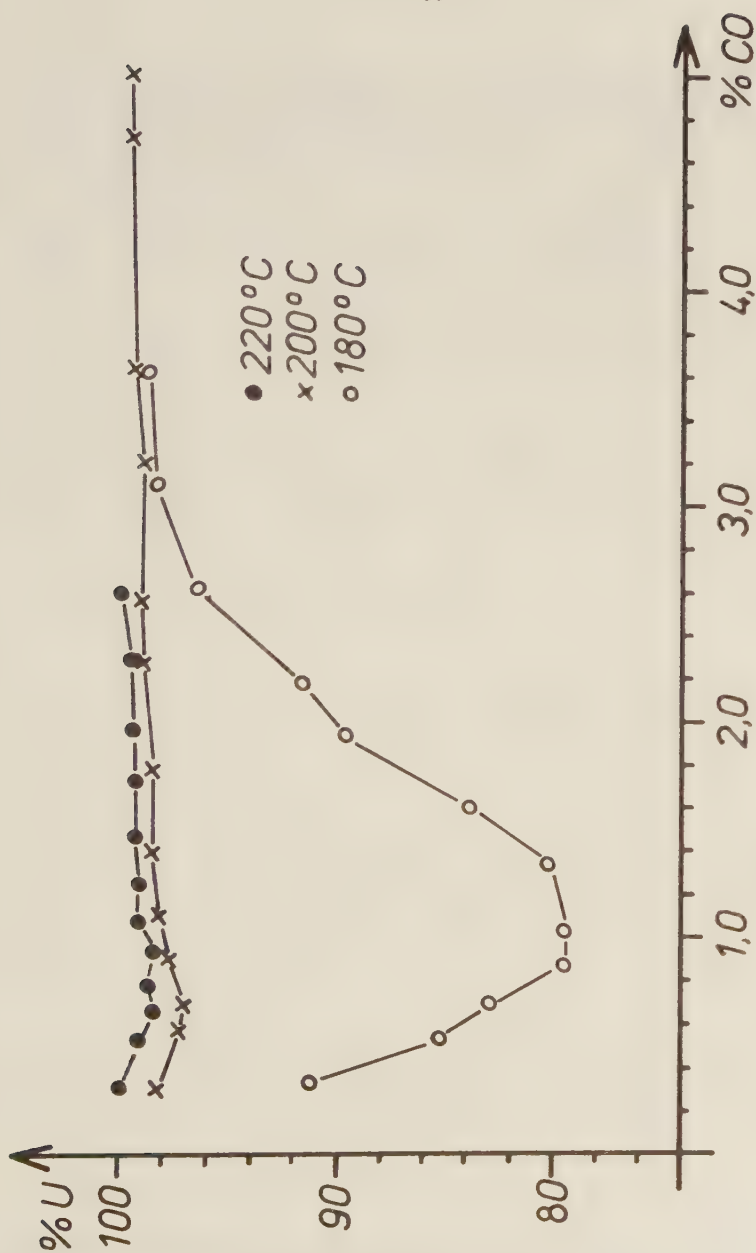


Abb. 15) Einfluss der Temperatur auf den maximalen Umsatzrückgang während der Oszillationen bei Katalysator B

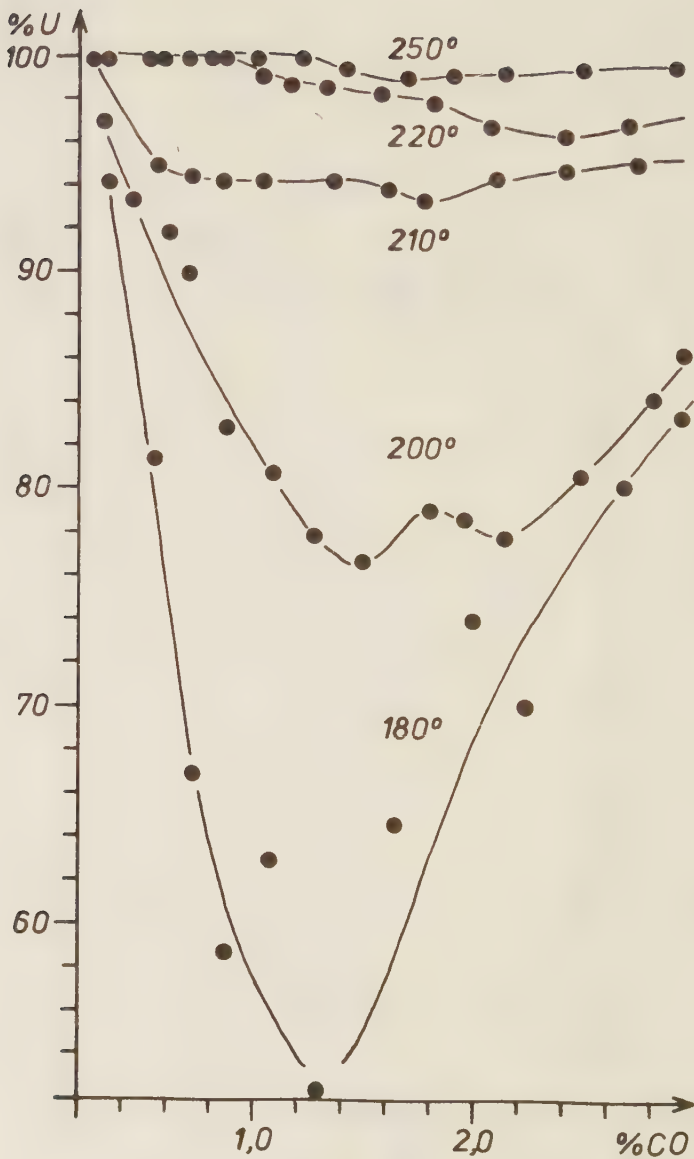


Abb. 16) Einfluss der Temperatur auf den maximalen Umsatzrückgang während der Oszillationen auf Katalysator A

Sehr klar zu erkennen ist der Einfluss der Temperatur, wenn man sich erneut den maximalen Umsatzrückgang während der Oszillationen ansieht. In Abb. 15 ist er für Katalysator B, in Abb. 16 für Katalysator A dargestellt. In beiden Fällen wurde jeweils dieselbe Schüttung für den gesamten Versuch verwendet, die jedoch vor jeder Änderung der Temperatur über Nacht nach dem Standardverfahren ausgeheizt wurden.

Die drei verschiedenen Kurven in Abb. 15 geben die Änderung der Amplitude bei konstant gehaltener Reaktortemperatur von $T_0 = 220, 200$ und 180°C mit sukzessiver Änderung der CO-Zufuhr im Eduktstrom wieder. Bei Erniedrigung der Temperatur macht sich ein deutlicher Anstieg der maximalen Amplitude, repräsentiert durch einen Umsatzrückgang bemerkbar, der bei $T_0 = 180^\circ\text{C}$ bis auf 80 % absinkt. Bei höheren CO-Konzentrationen erfolgt bei allen Temperaturen ein Zulaufen auf den stationären Zustand mit 99 %igem Umsatz. Ein ähnliches Bild ergibt sich für Katalysator A. Aus dem Vergleich der beiden Abbildungen kann erneut der Einfluss der Pd-Kristallitdichte ersehen werden.

Temperaturmessungen bei niedrigeren Temperaturen wurden nicht eingezeichnet, da das instabile Verhalten in diesem Bereich einen Vergleich erschwert. In der Tendenz kann das Verhalten hier auch so aufgefasst werden, dass der Umsatzrückgang schliesslich zu einem vollständigem Verlöschen der Reaktion führt.

4.06 Übersicht über das dynamische Verhalten im Temperatur/CO Parameterraum

Eine Zusammenfassung der Oszillationsmuster im Temperatur/CO-Konzentration Phasenraum liefert Abb. 17 für den Katalysator A bei 50 mg Schüttmenge. Die angedeuteten Trennungslinien sollen die sehr weich ineinander übergehenden, trotzdem unterscheidbaren Bereiche der Oszillationsmuster umreissen.

Bei niedrigen Temperaturen existiert ein Umsatz zu CO_2 lediglich in einem engen Bereich der CO-Konzentrationen, in dem Multistabilitäten, d.h. Hystereseeffekte und nicht-periodische Instabilitäten beobachtet werden. Die Oszillationen treten bei den Hysteresekurven dabei lediglich auf dem oberen Umsatzast auf. Ein Verlöschen der Reaktion findet bei höheren Temperaturen auch mit steigender CO-Konzentration nicht mehr statt; es ist lediglich eine leichte Verzögerung des Einsatzes der Oszillationen aus dem stationären Zustand heraus zu erkennen.

Die deutlichste Fraktalstruktur wird in einem mittleren CO und Temperaturbereich gefunden, die bei steigender Temperatur und CO-Konzentration in chaotischeres Verhalten übergeht. Dabei wird ein leichter Anstieg der Frequenz vermerkt. Bei Konzentrationen grösser 5 Vol % CO und Temperaturen oberhalb von 220°C erfolgt wiederum ein Übergang in den stationären Zustand.

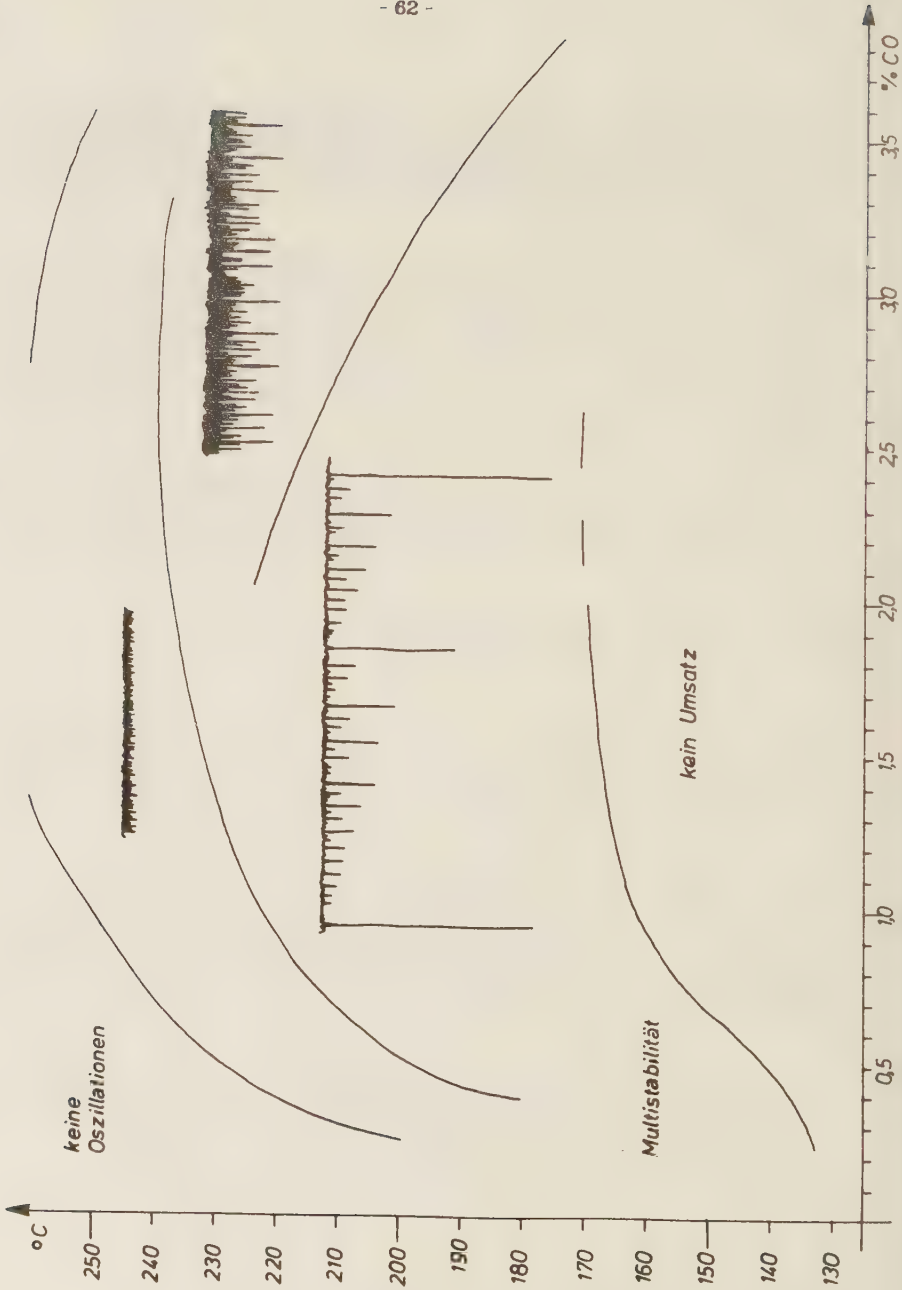


Abb. 17) Übersicht über das dynamische Verhalten bei Katalysator A und 50 mg Schüttmenge

4.07 Nichtperiodische Instabilitäten

Wie bereits erwähnt, existiert besonders im Tieftemperaturbereich ein nicht stationäres Verhalten in der Art, dass sich die katalytische Aktivität sprunghaft verringert und wieder erhöht, oder sogar vollständiges Löschen und eigenständiges Zünden erst nach stundenlanger Reaktion auftritt. Die Beispiele dafür sind alle in einem Bereich zu finden, wo nach weiterer CO-Erhöhung schliesslich Hysteresen anzutreffen sind, d.h. wo später Löschprozesse stattfinden, die lediglich durch eine Änderung der äusseren Parameter wieder regeneriert werden können.

In Abb. 18a ist am Temperaturverhalten dargestellt, wie bei $T_0 = 160^\circ\text{C}$ an Katalysator C bei 0,95 Vol% CO für 20 Minuten ein anderes Umastzniveau eingenommen wird, das bei einem zweiten Sprung auf dieses Niveau nach 4,5 Stunden in den gelöschten Zustand übergeht. Ein ebensolcher Versuch führte bereits nach 0,6 Stunden unter diesen Bedingungen zum Verlöschen, wobei der Reaktionsabfall über Haltepunkte verlief (s. Abb. 18b). Bei einer Temperatur von 170°C und 2,04 Vol% CO an dieser Probe wurde ein einstufiger Abfall der Reaktion nach 7,5 Stunden Laufzeit beobachtet (s. Abb. 18c).

In einer anderen Messreihe an Katalysator A (Abb. 19) traten alle diese Erscheinungen zusammen bei $T_0 = 140^\circ\text{C}$ und 0,47 Vol% CO auf: nach 14 stündiger Reaktion entwickelten sich immer deutlicher grössere CO_2 -Einbrüche, die über mehrere Haltepunkte wieder auf das 96 %ige Umsatzniveau zurücksprangen, nach 21 Stunden jedoch für 18 Minuten etwas gestuft auf einen 34 %igen Umsatz abfielen und wieder auf 49 % anstiegen. Nach mehrfachem Wechsel zwischen diesen beiden Niveaus erfolgte schliesslich nach 27 Stunden Laufzeit das Zünden zu vollständigem Umsatz, der jedoch in der 48. Stunde endgültig löschte, bzw. wo ein Anstieg des Umsatzes auch nach über 66 Stunden nicht verzeichnet werden konnte. Ähnliches wurde an allen Katalysatoren beobachtet.

Charakteristisch ist in diesem Parameterbereich zwischen 130 - 170°C somit a) das scheinbar zufällige Löschen der Reaktion mit anschliessendem autonomen Zünden, b) das Auftreten mehrerer Umsatzniveaus, sowie c) die Erscheinung von grossen CO_2 -Einbrüchen bis auf einen 40 %igen Umsatz, die nach 2-6 Minuten wieder stufenweise auf 100 % zurückgehen. Dabei weisen weder diese Einbrüche, noch die kleineren Oszillationen eine erkennbare Periodizität auf. Bemerkenswert ist ausserdem, dass nach einem längeranhaltendem Umsatzeinbruch die Oszillationen erst wieder ganz langsam aus dem stationären Verhalten heraus aufgebaut werden.

4.08 Einfluss der Katalysatorschüttmenge

Verändert man die Schüttmenge bei gleichbleibender Pd-Dichte auf 20 mg, machen sich Destabilisierungseffekte bemerkbar. Damit soll gemeint sein, dass z.B. bei Katalysator B ein starkes Anwachsen der maximalen Amplitude stattfindet. Der Umsatz fällt bei 0,40 Vol% CO bei 20 mg bereits auf 50 %, statt

auf 92 % Umsatz bei 50 mg Schüttmenge bei $T_0 = 180^\circ\text{C}$ ab.

In Abb. 20 sind die Umsatzoszillationen bei 100, 20 bzw. 7 mg Schüttung

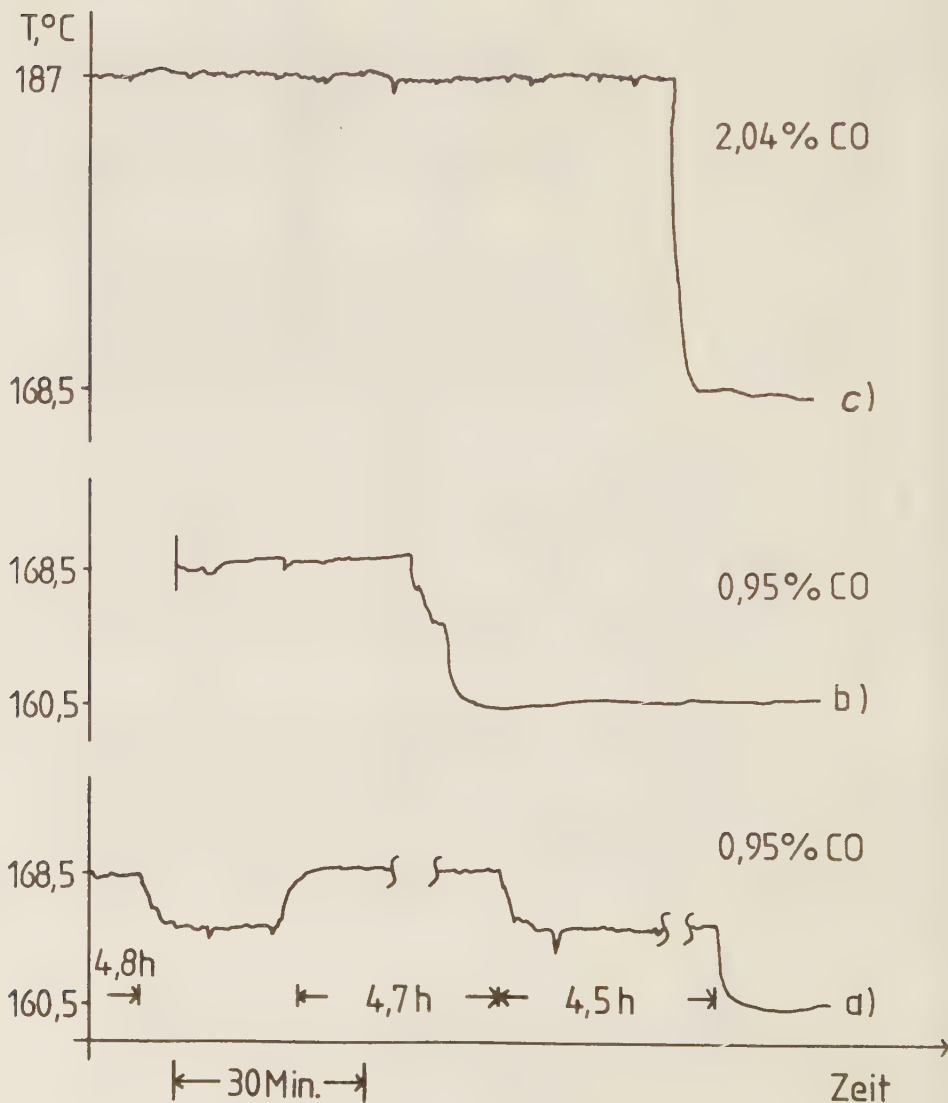


Abb. 18) Nichtperiodische Multistabilität der Temperaturoszillationen an Katalysator C bei a) und b) $T_0=160^\circ\text{C}$, c) $T_0=170^\circ\text{C}$

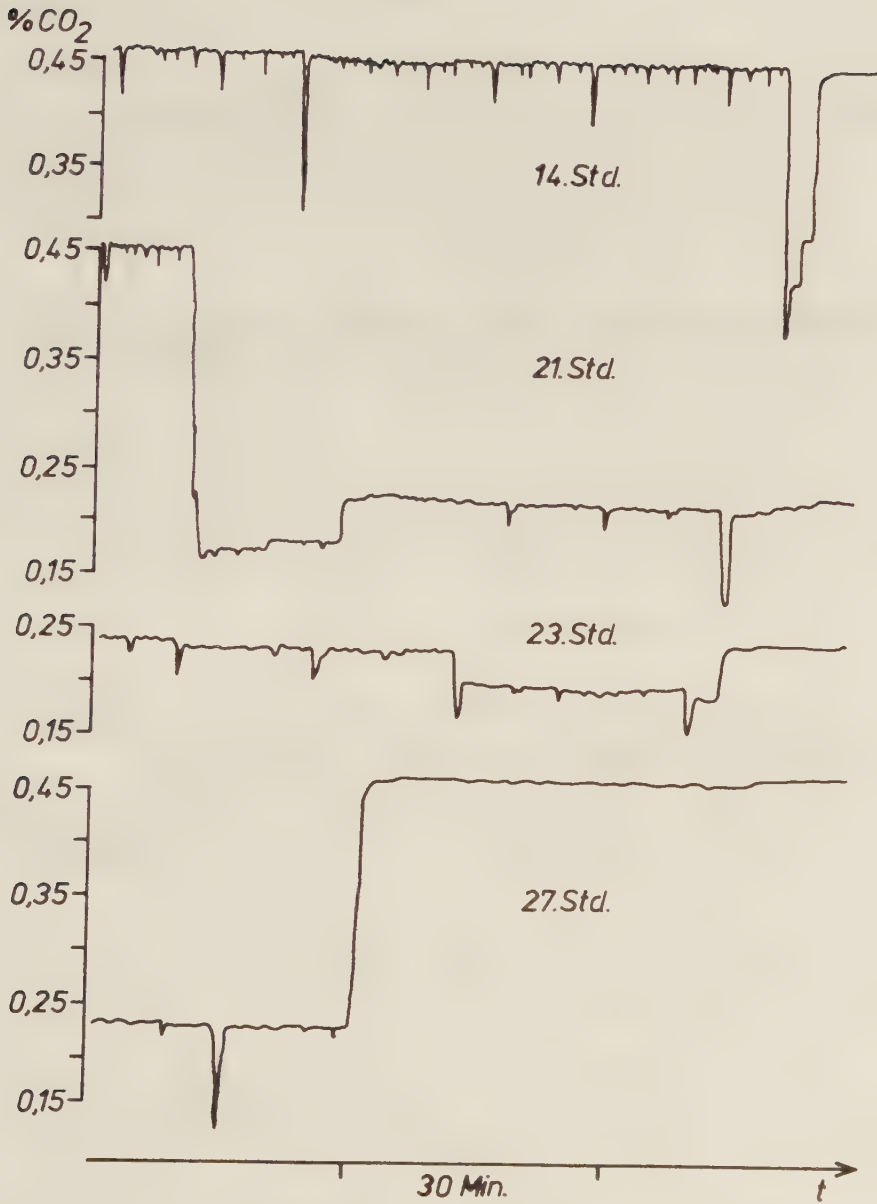


Abb. 19) Nichtperiodische Multistabilität der CO₂-Oszillationen
an Katalysator A bei T₀=140°C und CO=0,47 Vol%

dargestellt. Erkennbar ist, dass sich weder die Amplitudenmaxima noch die generelle, fraktalähnliche Struktur der Oszillationen zwischen 7 und 20 mg unterscheiden. Die unterschiedlichen Periodenlängen sind ansonsten auch bei ähnlichen Schüttmengen zu beobachten. Im Gegensatz zu diesen kleinen Katalysatormengen tritt bei 50 oder 100 mg Schüttung eine wesentlich kleinere Amplitudenlänge auf. Da sich die Muster bei 50 und 100 mg erneut stark ähneln, wurde lediglich die Zeitserie für 100 mg eingezeichnet.

Noch deutlicher ist der Einfluss auf Katalysator A. In Abb. 21 ist erneut der minimale Umsatz während der Oszillationen gegen die CO-Konzentrationen für die Temperaturen $T_0 = 200, 210$ und 220°C bei einer Schüttmenge von 20 mg, und zum Vergleich bei $T_0 = 200$ und 210°C bei 50 mg abgebildet. Mit sinkender Temperatur ist auch hier wiederum das schnelle Anwachsen der Oszillationsamplituden ersichtlich.

Werden die Versuche mit 20 mg bei 180°C durchgeführt, dann wird bereits bei kleinen Konzentrationen ein Umsatzrückgang bis auf 5 % erreicht. Bei Erhöhung der CO-Konzentration ist bei einigen Versuchen ab 0,58 % CO ein Löschen der Reaktion mit autonomem Zünden zu beobachten, was ansonsten lediglich bei tieferen Temperaturen auftrat. Eine weitere CO-Erhöhung führt bei dieser Schüttmenge später zum endgültigen Verlöschen der Reaktion.

4.09 Autonome Änderungen der Oszillationsmuster

Die bereits durch das Anwachsen der Amplituden und Löschen der Reaktion bei 180°C beobachtete Destabilisierung der katalytischen Aktivität bei Verwendung kleiner Schüttmengen, wird noch um ein weiteres Phänomen erweitert.

Während sich an Katalysator A in Versuchen bei $T_0 = 180^\circ\text{C}$ und 50 mg Schüttung die fraktal strukturierten Sägezahnoszillationen über die Mindestlaufzeit von 20-25 Stunden in ihrem globalen Muster nicht wesentlich veränderten, konnte bei einigen Versuchen mit 20 mg unter diesen Bedingungen in dieser Zeit der Übergang zu einer anderen Struktur registriert werden.

Sehr deutlich lässt sich das in Abb. 22 erkennen, wo die Änderung der Oszillationsform anhand von Ausschnitten aus der Schreiberaufzeichnung dargestellt ist. Zunächst kann man nach Zugabe des CO-Stroms nach einem schönen Einschwingvorgang bis auf das endgültige Reaktionsniveau die Ausbildung der Fraktalstruktur feststellen, deren Amplitude und Periode anfangs anwachsen.

Dieses Verhalten wurde, zwar unterschiedlich stark ausgeprägt, auch bei anderen Messungen sowohl bei 50 als auch bei 20 mg Schüttmenge beobachtet. Charakteristisch ist hier jedoch, dass die maximalen Amplituden einer Periode nach Ablauf einer bestimmten Zeit nicht mehr ausgebildet werden, hier z.B. nach 18,5 Stunden Laufzeit, und sich die verbleibenden Amplituden der chaotischeren Schwingungen im Verlauf der Zeit immer weiter zusammenziehen.

Bemerkenswert ist auch, dass sich der fraktale Charakter der Oszillationen aus dem Anfangsbereich bereits schon vor dieser Änderung abgebaut hat. Ein

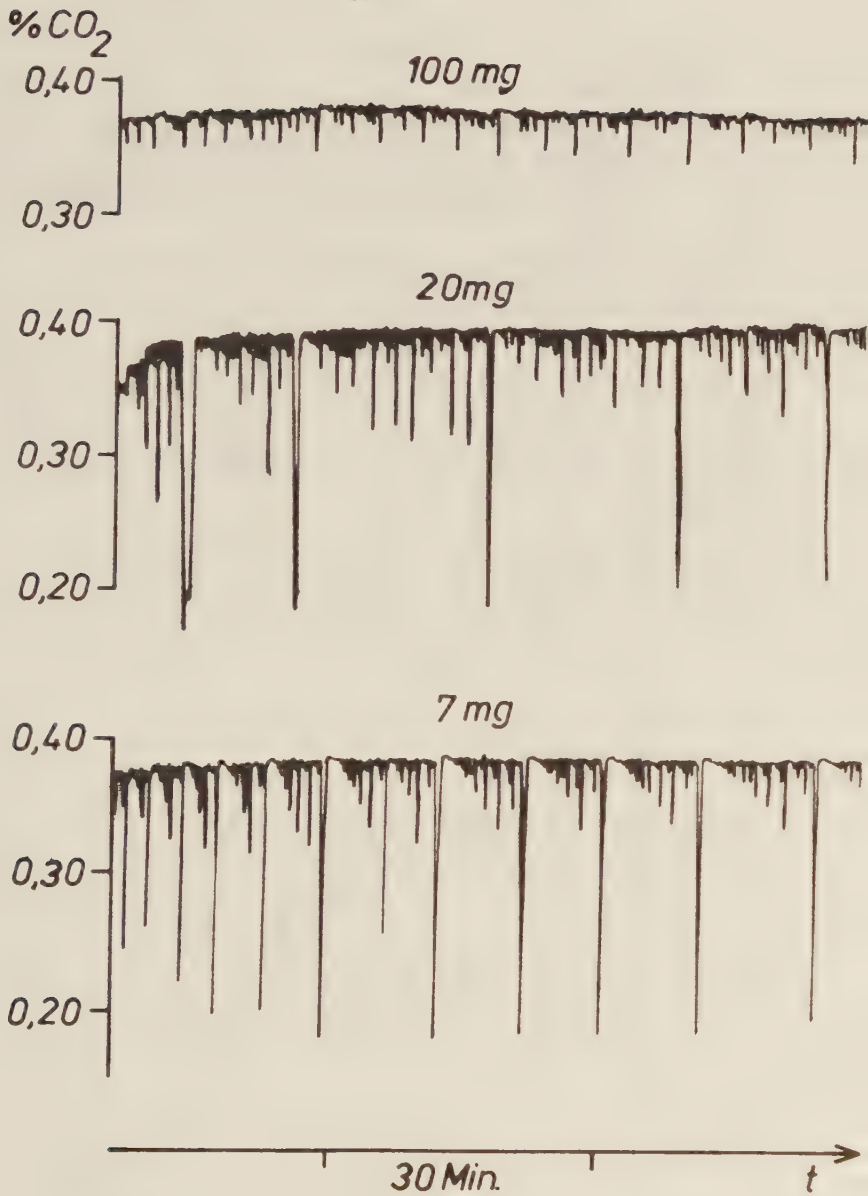


Abb. 20) Einfluss der Schüttmenge auf die Oszillationen,
Katalysator B bei $T_0=180^\circ\text{C}$ und $\text{CO}=0,40 \text{ Vol\%}$

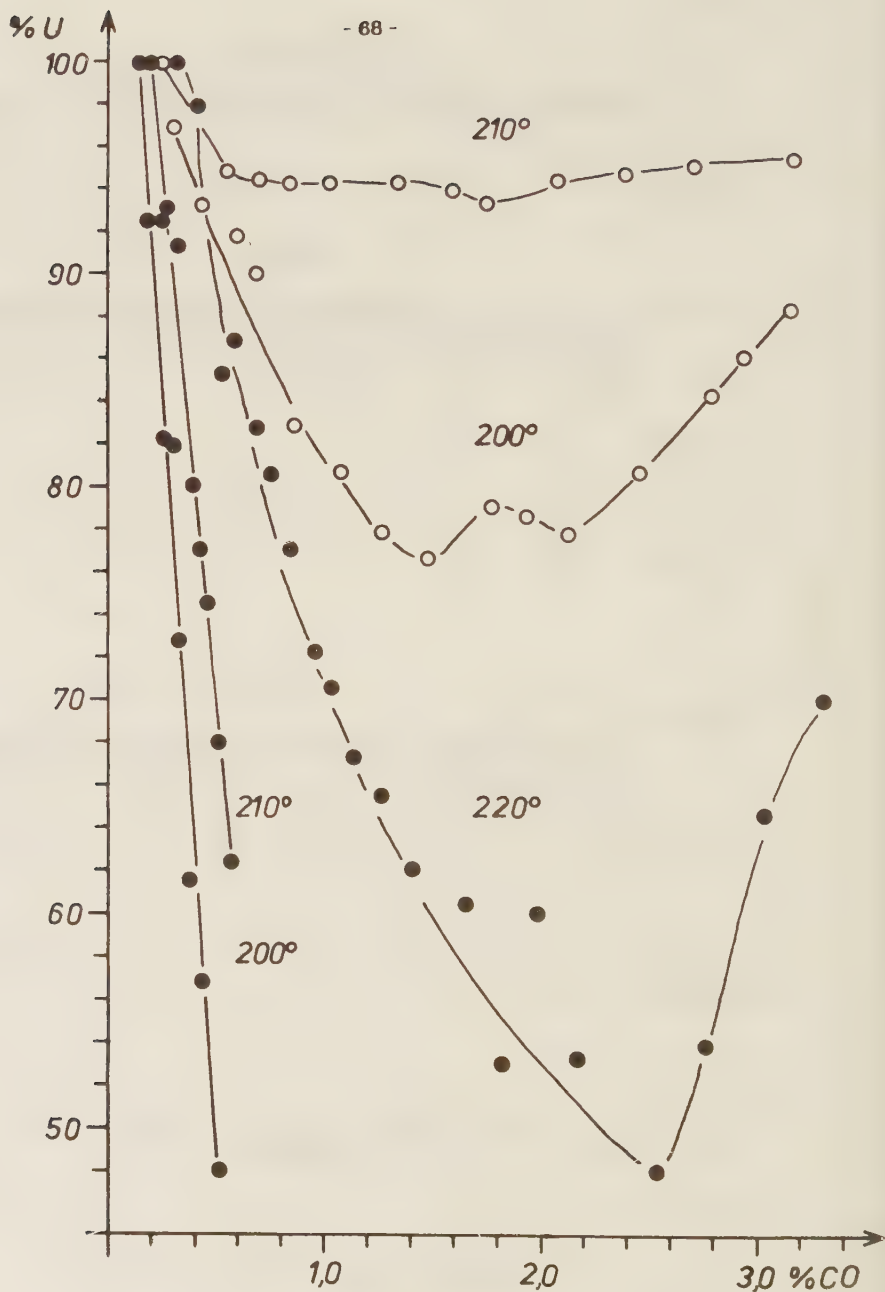


Abb. 21) Einfluss der Schüttmenge auf die maximalen Amplituden
Katalysator A, 20 mg bei $T_0 = 200^\circ\text{C}$, 210°C und 220°C
im Vergleich zu 50 mg bei $T_0 = 200^\circ\text{C}$ und 210°C

Erreichen eines stationären Zustandes ohne Oszillationen konnte auch nach 100 Stunden nicht vermerkt werden, vielmehr schien die Amplitude nach 36 Stunden konstant zu bleiben. Der Umsatz betrug immer nahezu 100 %. Lediglich ein leichter Anstieg der Frequenz von 3 auf 4 Schwingungen pro Minute wurde beobachtet.

Ein Versuch, durch eine leichte Störung die Fraktalstruktur zurückzuerhalten, misslang. Sowohl die Erhöhung der CO-Konzentration von 0,37 Vol% auf 0,38 Vol%, als auch der Stop der CO-Zufuhr für 14 Minuten führten sofort wieder auf das Oszillationsmuster von vor der Störung zurück.

Derselbe Katalysator war zuvor in zwei weiteren Versuchen bei dergleichen Temperatur eingesetzt worden. In dem ersten Durchlauf bei 0,45 Vol% wurde dabei über 29 Stunden eine stetige Zunahme der Amplituden und Perioden beobachtet, wie es in anderen Versuchen auch, jedoch nicht so ausgeprägt anzutreffen war (s. Abb. 23). Die in dieser Zeichnung eingezeichneten Intervalle beziehen sich auf die in Kap. 6 beschriebene Datenverarbeitung über den Rechner.

Bei weiterer CO-Erhöhung auf 0,64 bzw 0,85 Vol% CO wurde innerhalb der ersten 10 Stunden wiederum der Anstieg in den Amplitudenmaxima erhalten, die später auf einen Mittelwert einliefen. Die Angabe von Perioden ist hier aufgrund eines mehr chaotischen Musters ausgesprochen willkürlich, so dass darauf verzichtet werden soll. Eine weitere CO-Erhöhung führte zu dem bei diesen Schüttmengen schon häufiger beobachteten Löschen der Reaktion.

Ein Ausheizen über Nacht bewirkte nach erneutem Versuchsdurchlauf bei 180°C und 0,37 Vol% CO wiederum die Ausbildung der Fraktalstruktur, die wie im schon beschriebenen dritten Durchlauf eine Strukturänderung bereits nach 8 Stunden Laufzeit erlitt.

Zwischen dem zweiten und dritten Experiment wurde der Katalysator lediglich unter Standardbedingungen ausgeheizt, d.h., eine Regenerierung der Fraktalstruktur ist, wenn auch nicht durch eine kleine Störung in der CO-Konzentration oder dem Stop der CO-Zufuhr, so doch zumindest für einige Stunden durch das Ausheizen unter Sauerstoff zu erreichen.

In Abb. 24 kann an einer anderen Katalysatorschüttung von 20 mg die Strukturänderung nach ca. 14 Stunden gezeigt werden. Zusätzlich zum Zusammenziehen der Amplituden konnte ein weiterer Übergang im Oszillationsmuster beobachtet werden: noch innerhalb der Fraktalstruktur traten vier mal Sprünge auf ein niedrigeres Umsatzniveau auf, wie sie bereits aus Messungen bei tiefen Temperaturen bekannt sind (dargestellt ist lediglich einer dieser Sprünge).

Hier bewirkte die Erhöhung der CO-Konzentration nach 50 Stunden auf 0,56 Vol% ein spontanes Löschen der Reaktion, das nach 3,3 Stunden wieder zündete, worauf sich erneut grosse Fraktale entwickelten. Nach 19 Stunden erfolgt allerdings ein endgültiges Löschen der Reaktion.

Auch an Katalysator B konnten diese Strukturänderungen unter den gleichen

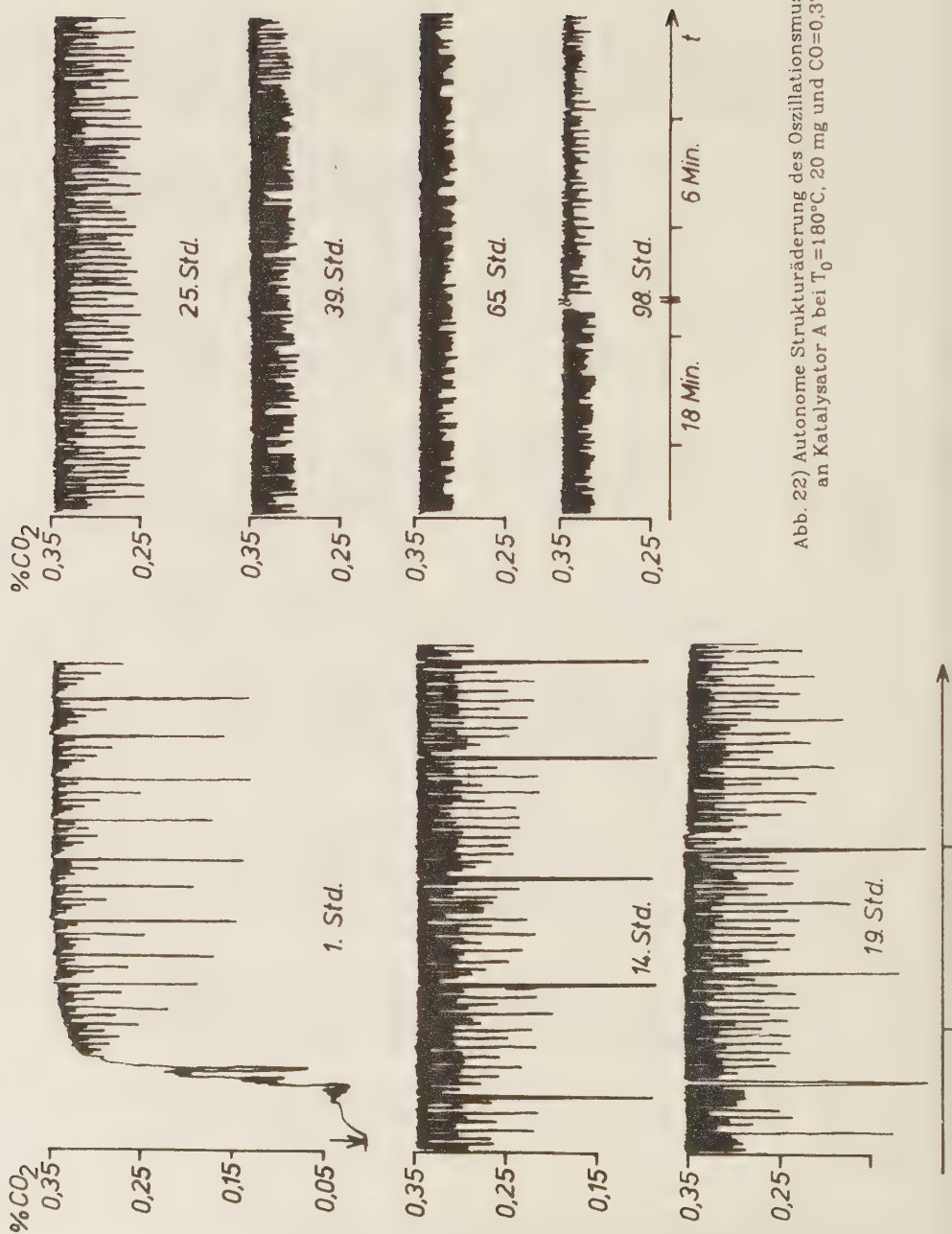


Abb. 22) Autonome Strukturänderung des Oszillationsmusters
an Katalysator A bei $T_0 = 180^\circ\text{C}$, 20 mg und $\text{CO} = 0,37 \text{ Vol\%}$

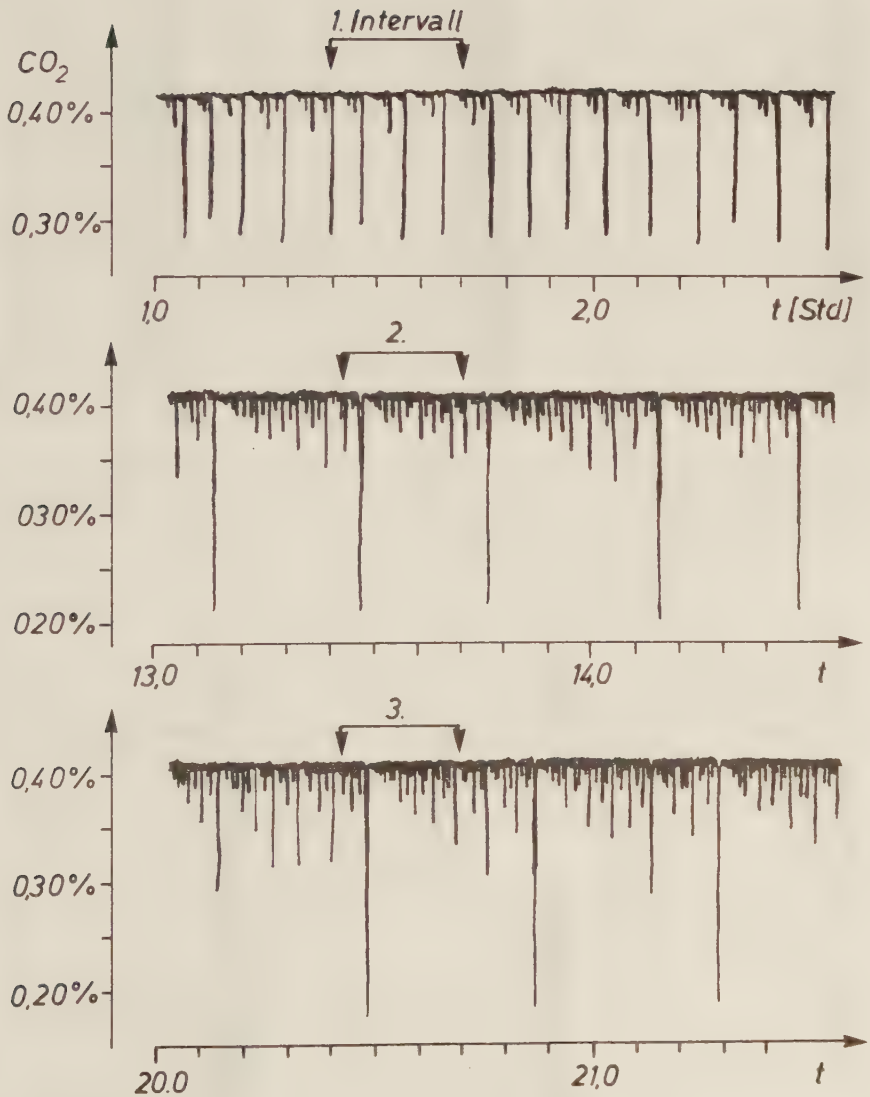


Abb. 23) Änderung der Amplituden und Perioden der CO_2 -Oszillationen in Abhängigkeit von der Zeit. Katalysator A bei $T_0=180^\circ\text{C}$, 20 mg und $\text{CO}=0,45 \text{ Vol\%}$

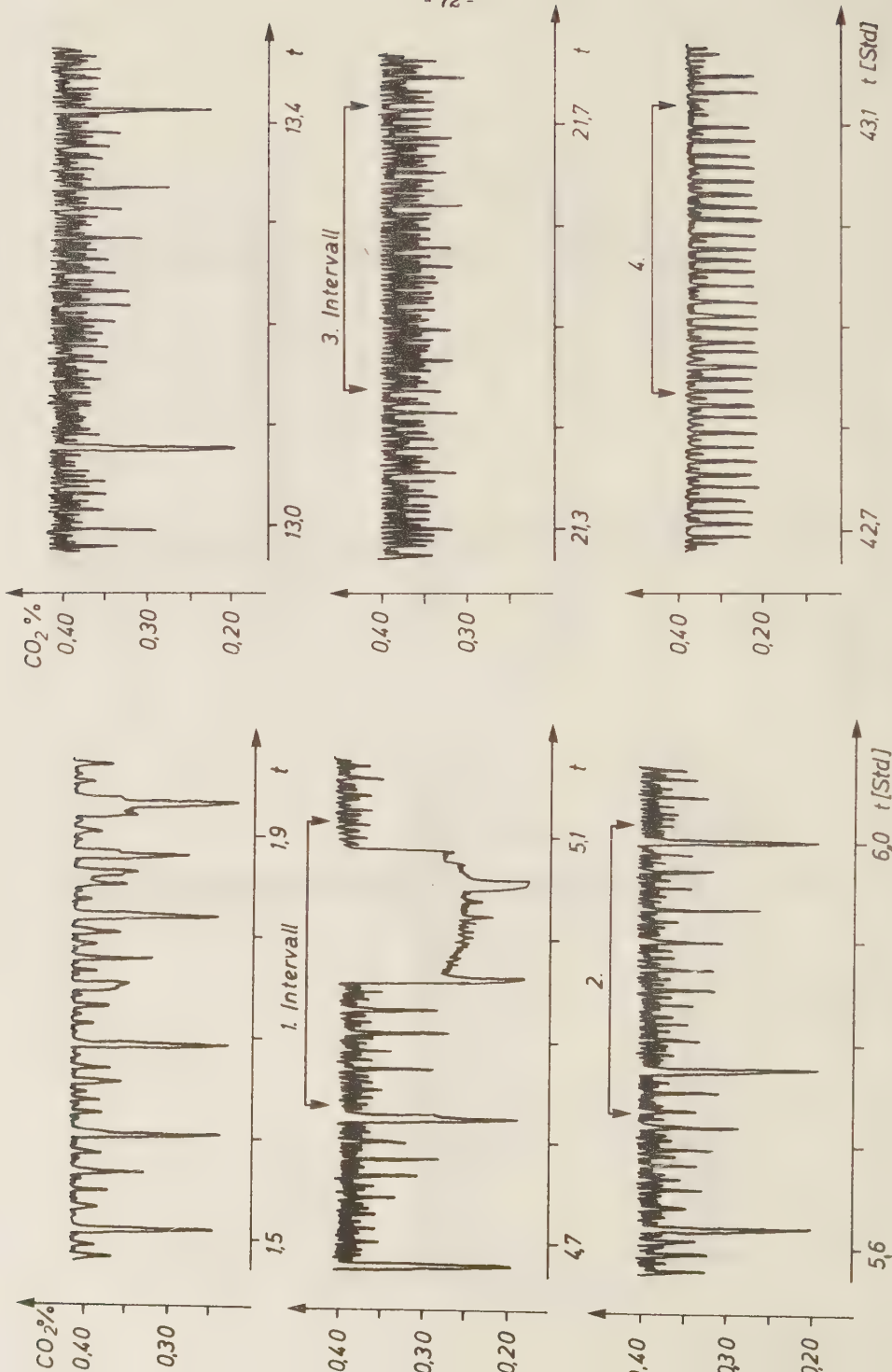


Abb. 24) Autonome Strukturänderung des Oszillationsmusters

Bedingungen festgestellt werden. Ein Versuch, die Anfangsstruktur über die kurzzeitige Veränderung des O_2/CO -Partialdruckverhältnisses durch die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit an synthetischer Luft zurückzuerhalten, zeigte keinen Erfolg. Erst wieder das Ausheizen bei $330^\circ C$ über Nacht führte zu dem gewünschten Ergebnis. Wie bei Katalysator A setzt die Strukturänderung auch hier erneut ein, an diesem Katalysator allerdings schon nach jeweils ca. 2 Stunden Laufzeit.

Eine Übersicht über die Änderung der Amplituden mit der Zeit bei den verschiedenen Versuchen an Katalysator A ist in Abb. 25 dargestellt, wobei die Amplituden hier in absoluter CO_2 -Konzentration aufgetragen wurden. Die Bezeichnungen a-c) beziehen sich auf die erstgenannten Versuche an der identischen Katalysatorschüttung in der Reihenfolge, wie die Versuche durchgeführt wurden, d) repräsentiert den Versuch aus Abb. 24. Zum Vergleich wurde ausserdem der Verlauf eines anderen repräsentativen Experiments unter den gleichen Bedingungen miteingezeichnet (Abb. 25e). Daran soll gezeigt werden, dass eine Strukturänderung nur dann auftrat, wenn die maximalen Amplituden mindestens 45 % des Umsatzes zu CO_2 ausmachten. Messungen an Katalysator D zeigten ein ähnliches Verhalten wie das der Kurve e).

Einen möglichen Hinweis zur Aufklärung der Vorgänge bei den Strukturänderungen liefert Abb. 26. Dargestellt sind hier die Änderungen der Periodenlängen mit der Zeit durch Auftragung der Periodendauer in Minuten gegen ihre zeitliche Abfolge. Abb. 26 a-c zeigt das Verhalten in den drei Versuchen an einer Katalysatorprobe (vergl. Abb. 25 a-c), wobei in a) die Reaktion bis zur 29. Versuchsstunde dargestellt wurde. In b) und c) erfolgte dies lediglich bis zur 8. bzw. 18. Versuchsstunde, da danach die Strukturänderung eintrat, wodurch eine Periodizität nicht mehr zu erkennen war.

In allen drei Abläufen ist nach einem anfangs langsamen Anwachsen der Perioden ein Bereich grosser Schwankungen zu erkennen, worauf in Fall b) und c) der Strukturübergang stattfindet. Ähnliches gilt für Abb. 27a) (vergl. Abb. 25d), wo sich die hier seit Beginn der Reaktion existenten Schwankungen bis zum Übergang in den chaotischen Bereich immer mehr ausdehnen.

In Abb. 27b) hingegen ist der relativ monotone Verlauf des Experimentes e) aus Abb. 25 von der 10.-20. Versuchsstunde dargestellt, wo eine Strukturänderung nicht auftrat.

Dieser Vergleich lässt vermuten, dass der Versuch in Abb. 26a lediglich zu früh abgebrochen wurde, und dass ansonsten auch hier eine eigenständige Änderung der Struktur aufgetreten wäre.

Die Ursache für diese Vorgänge muss möglicherweise in einem, zur Strukturbildung notwendigen Synchronisationsschritt für das katalytische Geschehen gesucht werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass Strukturänderungen durch den Übergang eines Musters mit Selbstähnlichkeit in chaotische Schwingungen mit kleinen Amplituden bei kleinen Schüttmengen auftreten. Sie wurden nur dann beobachtet, wenn die Amplituden einen Wert von über 45 % des Umsatzes

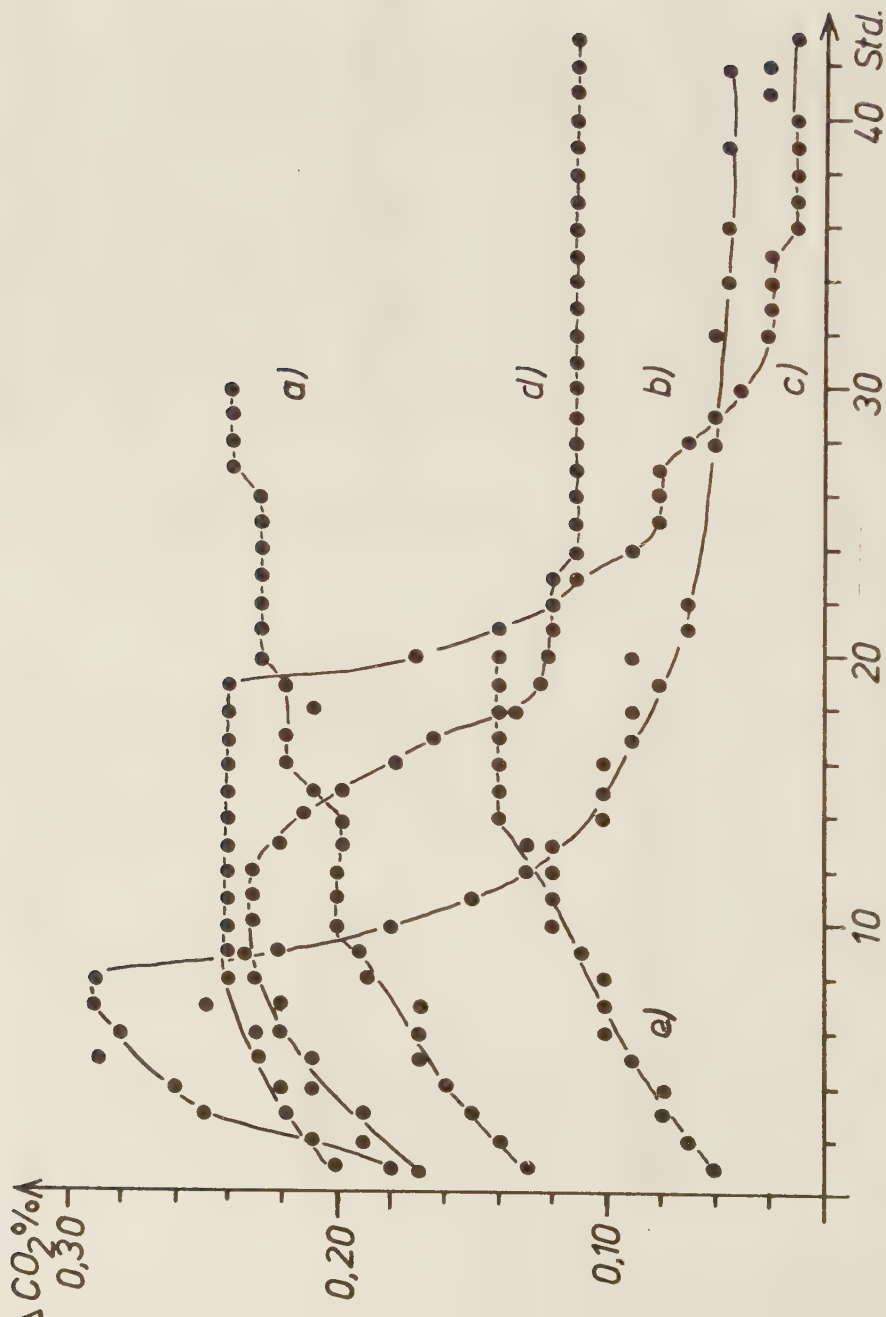


Abb. 25) Änderung der Amplitudenmaxima mit der Zeit an Katalysator A bei $T_0 = 180^\circ C$, 20 mg und a), b) und d)

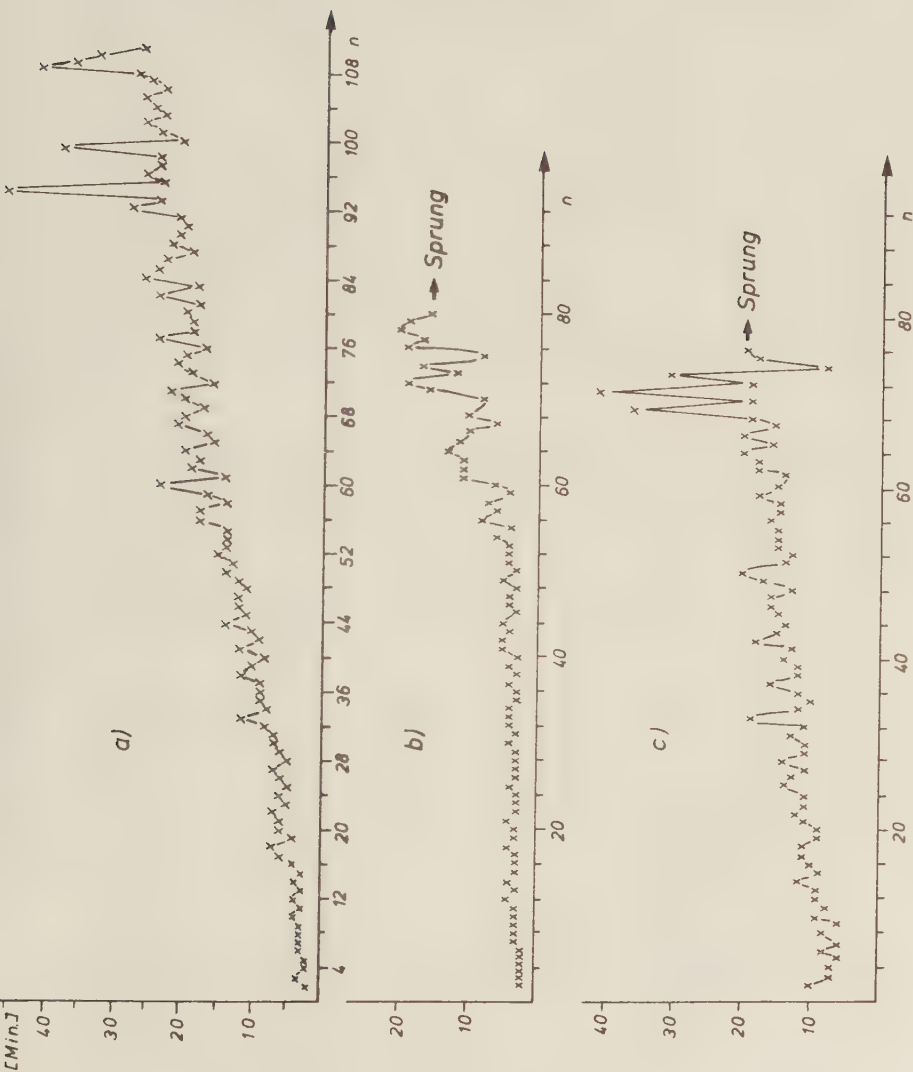


Abb. 26) Änderung der Periodenlängen mit der Zeit an Katalysator A bei $T_0=180^\circ\text{C}$, 20 mg a)-c) s. Abb. 25 a)-c)

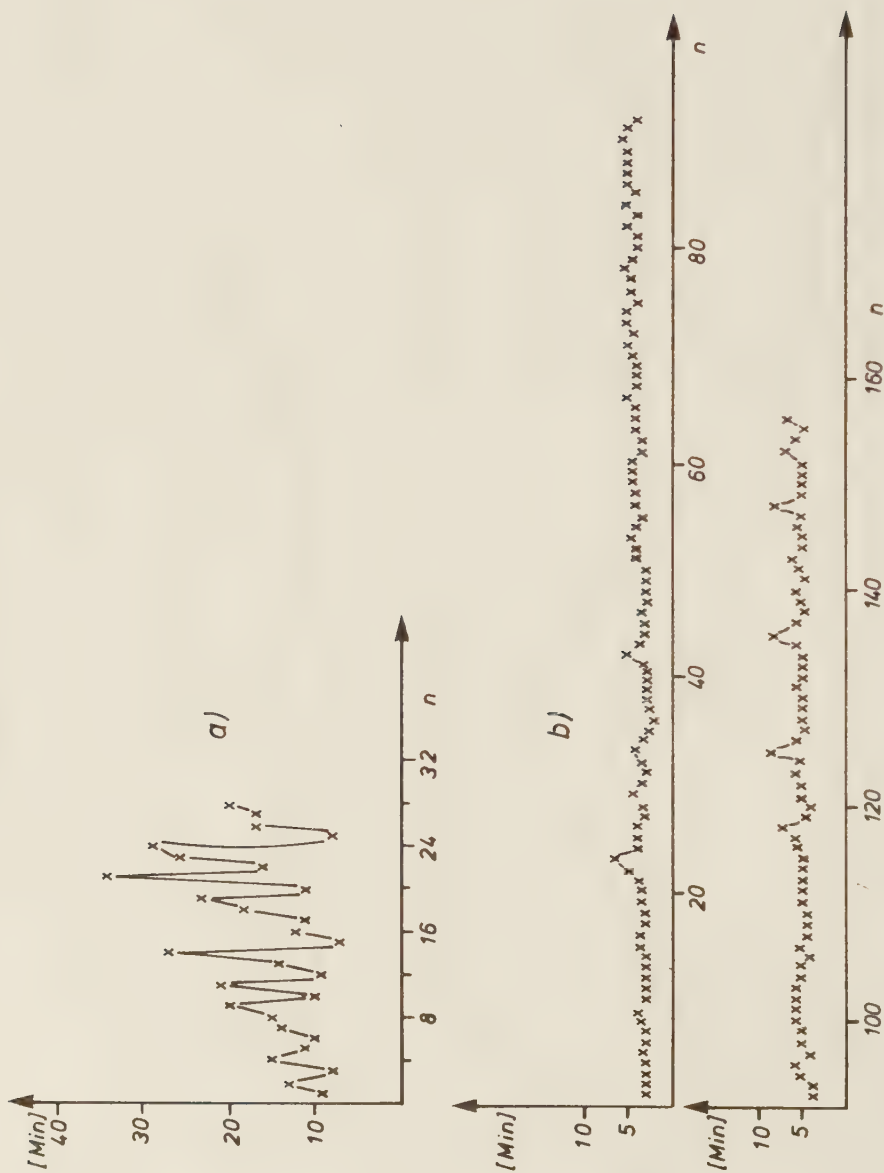


Abb. 27) Änderung der Periodenlängen mit der Zeit an Katalysator A bei $T_0 = 180^\circ\text{C}$; 20 mg a) s. Abb. 25d), b) 10.-22. Versuchsstunde einer Vergleichsmessung

überschritten und grössere Schwankungen der Perioden im Verlauf der Messung auftraten. Sie konnten lediglich für kurze Zeiten durch Ausheizen bei 330°C oder durch Erhöhung der CO-Konzentration regeneriert werden.

4.10 Periodische Multistabilität

Die an Katalysator A und B an kleinen Schüttmengen beobachteten Strukturänderungen bei 0,37 Vol% CO bei 180°C und Löschprozesse ab 0,7 Vol% CO bei 180°C können unter ähnlichen Bedingungen durch den Einsatz des Katalysators D, d.h. bei kleiner Teilchengrösse von 40 Å und grosser Pd-Kristallitdichte, vermieden werden. Stattdessen tritt ein Verhalten auf, dass mit periodischer Multistabilität bezeichnet werden soll, wobei die Reaktion in nahezu regelmässigen Abständen grosse Umsatzeinbrüche auf verschiedene Niveaus bis auf einen Umsatz von nur noch 3% durchführt. Diese führen jetzt nicht zum Verlöschen der Reaktion, sondern kehren nach bestimmten Zeiten wieder auf das ursprüngliche Umsatzniveau zurück. Einen genaueren Eindruck vermittelt Abb. 28, wo repräsentative Ausschnitte einiger Zeitserien dargestellt sind.

Während sich bei CO-Konzentrationen bis zu 0,58 Vol% die bereits bekannten Sägezahnoszillationen mit Selbstähnlichkeit entwickeln, tritt bei 0,85 % CO zum ersten Mal die Ausbildung von leichten Schultern in den jeweils grössten Amplituden einer Periode auf (Abb. 28a). Sie entwickeln sich bei weiterer CO-Zugabe zu deutlichen Einbrüchen auf einem zweiten Reaktionsniveau von ca. 60 % Umsatz (s. Abb. 28b), d.h. die Schwingungsdauer beträgt statt 20 Sekunden jetzt 4-12 Minuten. Diese Umsatzeinbrüche treten in sehr unregelmässigen Abständen bei jedem 2. bis 5. Amplitudenmaximum oder alle 130-590 Minuten auf. Auf dem 2. Reaktionsniveau treten wiederum Oszillationen auf, die jedoch eine grössere Frequenz aufweisen und zudem chaotischer erscheinen.

Bei weiterer Zugabe von CO verstärkt sich dieses Verhalten dahingehend, dass sich ab 1,33 % CO die Umsatzeinbrüche auf dem 2. Niveau zeitweilig abwechseln mit Umsatzeinbrüchen, die jetzt bis auf 10 % des Gesamtumsatzes zurückgehen (s. Abb. 28c). Dazwischen bleiben die sägezahnähnlichen Oszillationen erhalten. Dieses dritte Reaktionsniveau geht meistens aus dem oszillierenden zweiten Reaktionsniveau hervor, hält dann jedoch inne mit den Oszillationen und springt nach insgesamt 9-21 Minuten wieder auf den Zustand mit durchschnittlich vollständigem Umsatz zurück. Die Wiederkehr dieser Einbrüche ist jetzt wesentlich regelmässiger. Sie treten stets nach 80-150 Minuten erneut auf.

Auch für diese Messung lassen sich ungefähre Niveaus angeben, auf die der Umsatz jeweils absinkt: das zweite Niveau wird bei ungefähr 50-60 % Umsatz, das dritte bei immer ungefähr 10 % Umsatz eingenommen. Erfolgt auf dem zweiten Niveau durch die Reaktion eine langsame Umsatzerhöhung bis zu einem Wert von 63 %, dann springt die Reaktion plötzlich wieder auf 100 %ige Oxidation zu CO₂ zurück.

Erwähnt werden soll weiterhin, dass oftmals bei Parameteränderung, d.h. zu

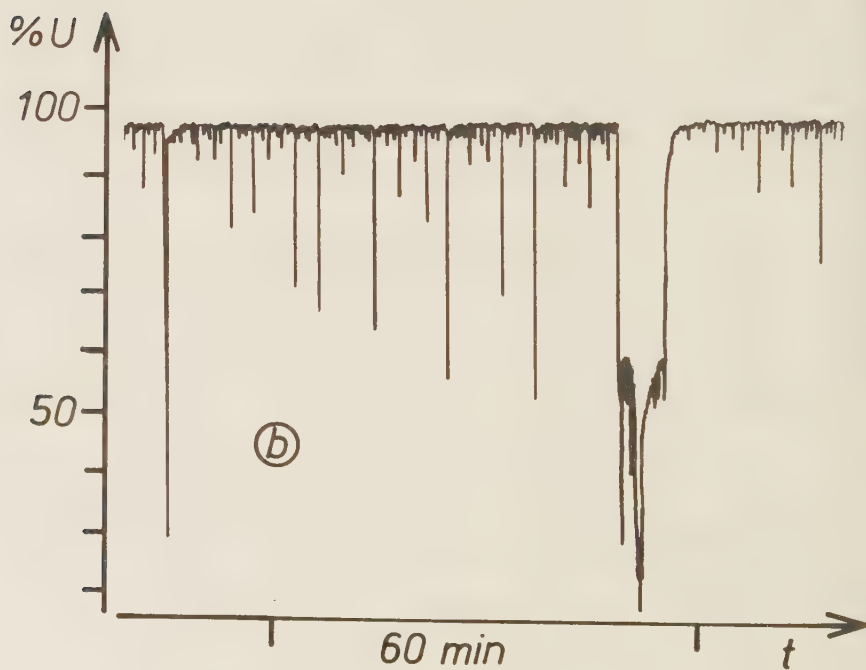
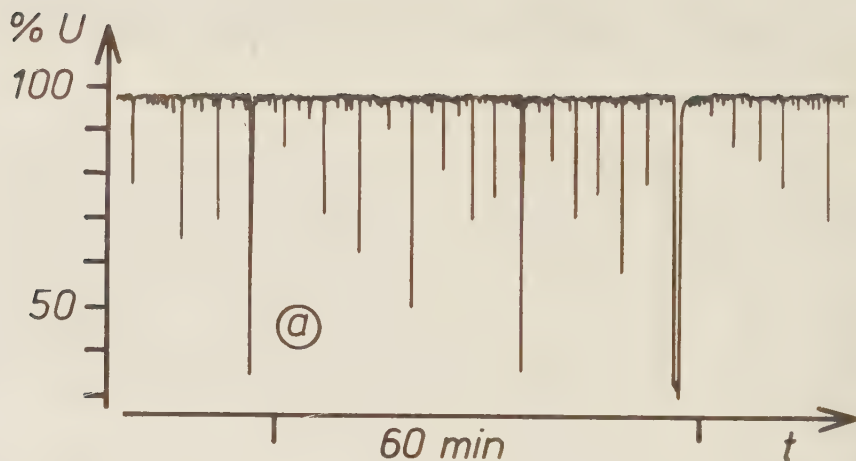
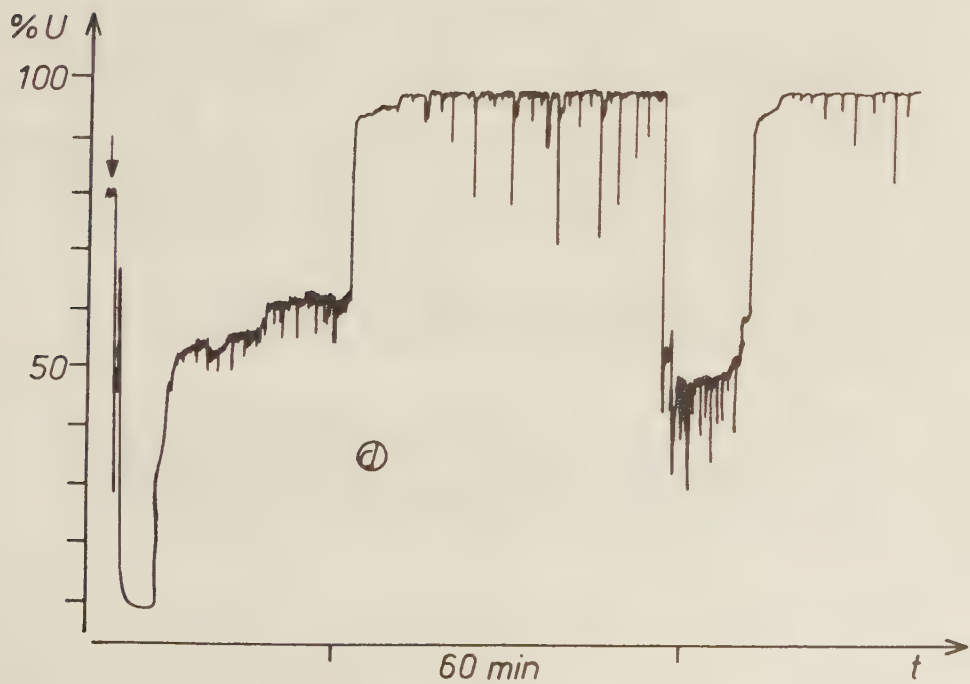
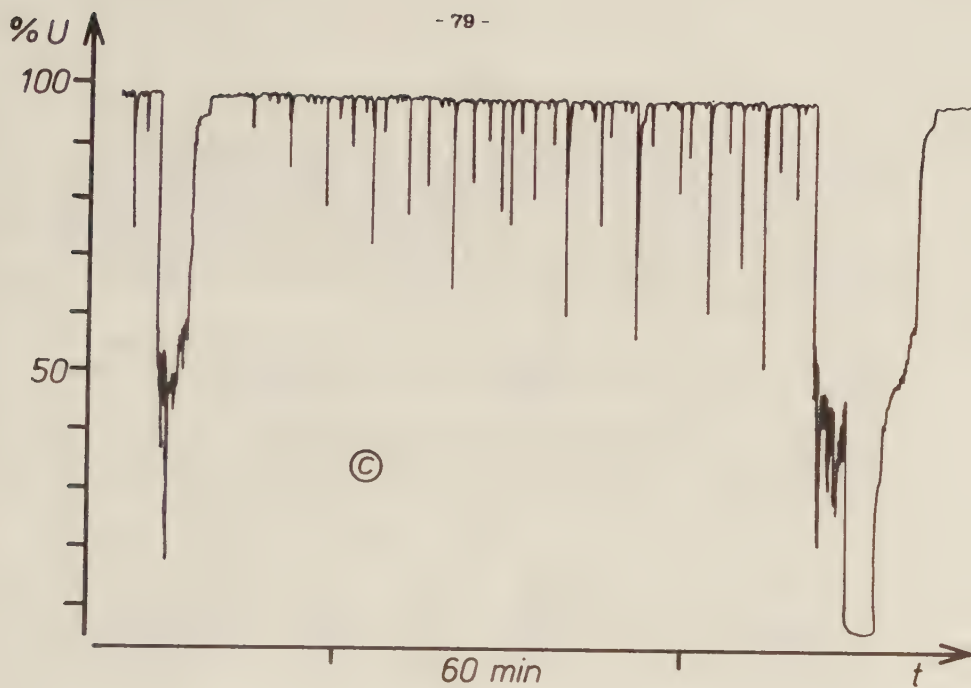


Abb. 28) Periodische Multistabilität in Abhängigkeit von der CO-Konzentration an Katalysator D bei $T_0=180^\circ\text{C}$, 20 mg und CO a) 0,85 Vol%, b) 1,10 Vol%, c) 1,33 Vol% d) Startverhalten nach CO-Zugabe bei CO=1,33 Vol% (s. auch folgende Seite)



Beginn einer Störung, die Reaktion genau auf die Reaktionsniveaus abfällt, die im weiteren Verlauf periodisch wieder eingenommen werden. Diese Erscheinung ist in Abb. 28d dargestellt, wo das Anfangsverhalten zu Abb. 28c nach Erhöhung der CO-Konzentration auf 1,33 % abgebildet wurde. Nach der CO-Zugabe wird eine kurze Oszillation sofort von einem Umsatzabfall auf 10 % gefolgt, wonach für weitere 30 Minuten das 60 % Umsatzniveau eingenommen wird. Anschliessend entwickeln sich die Oszillationen mit mehr oder weniger periodischen Einbrüchen, wie es in Abb. 28c zu sehen ist.

Der oben erwähnte kritische Schwellenwert des Umsatzes, ab dem ein Rücksprung auf das erste Niveau stattfindet, existiert für alle Zeitserien dieser Messreihe und liegt jeweils zwischen 60-66 % des Gesamtumsatzes.

Das Auftreten von zwei zusätzlichen Umsatzniveaus wird auch bei weiterer CO-Erhöhung aufrechterhalten, wobei neben dem Anwachsen der Amplitude die Aufenthaltsdauer in diesen grossen Umsatzeinbrüchen in der Tendenz ansteigt. Dabei verlängern sich gleichzeitig die Perioden der Fraktaleinheiten.

Der Begriff Periode kann in diesen Experimenten lediglich mit der Einschränkung gebraucht werden, dass die Abstände zwischen den sich wiederholenden Umsatzeinbrüchen innerhalb eines bestimmten Bereichs streuen. Um diesen experimentell bestimmen zu können, wurden die hier beschriebenen Messreihen bei jeder Parameterwahl für 25-86 Stunden durchgeführt. Die dabei beobachteten Perioden betrugen bis zu maximal 9,5 Stunden, so dass für eine statistische Auswertung immer noch zu wenig Daten existieren.

Trotzdem kann aus Abb. 29 sehr deutlich der Anstieg des Streubereichs der Perioden zwischen zwei Umsatzeinbrüchen in Abhängigkeit von der CO-Konzentration abgelesen werden. Als Einbrüche wurden jene, in Abb.28 b),c) und d) dargestellten Umsatzabfälle (ohne die Einbrüche sofort nach CO-Zugabe) ausgewertet, die mindestens 4 Minuten auf dem jeweiligen Niveau verharren.

Diese Auswertung bedingt die sehr breite Streuung bei CO = 1,1 Vol% in Abb. 29, da bei dieser Konzentration die Ausbildung der Umsatzeinbrüche gerade erst eingesetzt hat, und sich zwischen den Umsatzeinbrüchen von 4 minütiger Dauer auch grosse Amplituden mit oder ohne Schultern von lediglich 1-2 Minuten finden lassen. In dieser Messung konnte trotz einer Beobachtung bis zu 86 Stunden keine signifikante Verringerung der Streuung festgestellt werden.

Die anschliessenden Messungen weisen eine deutlich geringere Streubreite auf, bis auf jene bei 2,48 Vol%. Hier findet eine stetige Abnahme der Periodenlängen statt. Unter allen anderen Bedingungen konnte keine zeitliche Veränderung der Periodenlängen ermittelt werden.

Neben der Zunahme der Perioden bei steigender CO-Konzentration kann ebenso eine längere Aufenthaltsdauer auf den jeweiligen Umsatzeinbrüchen festgestellt werden. Sie belaufen sich bei 1,1 Vol% CO auf 4-12 Minuten, bei 2,48 Vol% CO bereits auf 26-183 Minuten. Trotzdem lassen sich beide Beobachtungen nicht so korrelieren, dass eine lange Periode notwendigerweise einen langen Einbruch nach sich zieht.

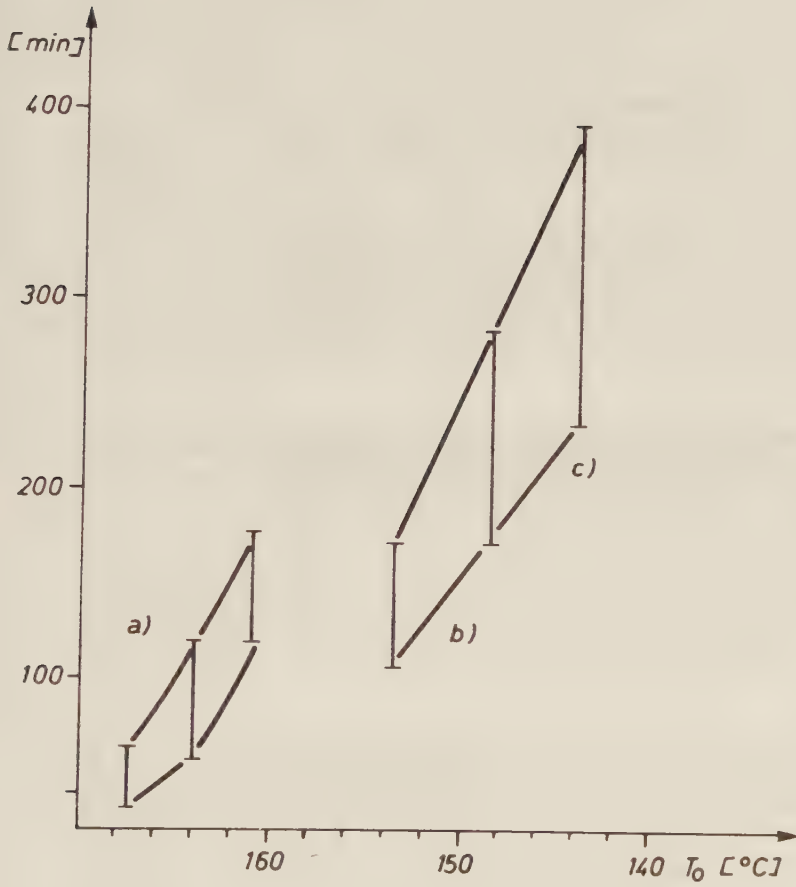


Abb. 31) Bereich der Abstände zwischen den periodischen Multistabilitäten in Abhängigkeit von der Temperatur, Katalysator E, 50 mg und CO a) 0,37 Vol%, b) 0,32 Vol% c) 0,25 Vol%

Das Auftreten von periodischen Umsatzeinbrüchen bei CO-Erhöhung konnte in der Tendenz auch schon an dem amorphen Katalysator E mit 20 Å Pd-Kristalliten bei gleicher Temperatur, jedoch einer Schüttmenge von 50 mg beobachtet werden (vergl. Abb 13). Auch hier entwickeln sich ab einer CO-Konzentration von 0,80 % breitere Peaks, die jedoch bei weiterer CO-Zugabe nicht die verschiedenen Niveaus in dieser Deutlichkeit erkennen lassen, und weiterhin die Reaktion anders als an Katalysator D bei 1,8 % CO verlöscht.

Eine wesentlich deutlichere Analogie zu Katalysator D ergibt sich, wenn bei einer CO-Konzentration von 0,37 Vol% sukzessive die Reaktortemperatur nach jeweils 25-50 Stunden gedrosselt wird. Wie aus Abb. 30 auch zu ersehen ist, findet man zunächst periodische Oszillationen bei $T_0 = 223^\circ\text{C}$, d.h. eine Fourier-Analyse mit linearer Auftragung des Amplitudenquadrats liefert ein Spektrum mit lediglich einer ausgezeichneten Frequenz (s. dazu Kap. 6).

Daran schliesst sich die Ausbildung von Sägezahnsschwingungen mit Selbstähnlichkeit an, deren fraktaler Charakter zunimmt, bis sich bei $T_0 = 175^\circ\text{C}$ die Ausbildung breiter Peaks von 2-3 Minuten Aufenthaltsdauer bemerkbar macht, die alle 20-30 Minuten auftreten und maximal bis auf einen Umsatz von 20 % zurückgehen.

Bei weiterer Temperaturerniedrigung erfolgt die Entstehung eines mittleren Umsatzniveaus auf ungefähr 53 %, das sich abwechselnd mit dem schon zuvor ausgebildetem Niveau auf jetzt 14 %. In diesem Fall findet auf beiden Niveaus eine Oszillation statt. Wie schon in dem beschriebenen Fall der CO-Änderung werden auch hier immer wieder dieselben Niveaus angesprungen.

Bei weiterer Reduktion der Temperatur lässt sich ebenso sowohl eine Verbreiterung der Umsatzeinbrüche, als auch eine Verlängerung der Perioden feststellen. Auch hier kann ein direktes Übergehen vom 1. ins 2. und schliesslich ins 3. Niveau stattfinden. Eine Temperaturerniedrigung auf 153°C führt zunächst zum Verlöschen der Reaktion für 21 Stunden, die jedoch durch ein Zurücknehmen der CO-Konzentration auf 0,28 Vol% wieder gezündet werden kann.

Nach einer Einlaufphase von 10 Stunden haben sich erneut die Einbrüche auf die zwei weiteren Reaktionsniveaus herausgebildet. Ein ähnlicher Vorgang ist bei der Temperaturerniedrigung von $148,5$ auf 144°C zu beobachten. Die Ähnlichkeit im Verhalten zwischen Katalysator D bei CO-Erhöhung und Katalysator E bei Temperaturerniedrigung soll mit Abb. 31 gezeigt werden. Wie in Abb. 29 ist hier der Bereich der Periodenlängen zwischen den Einbrüchen bis auf das 3. Reaktionsniveau dargestellt. Mit sinkender Temperatur wird ein Anstieg der Perioden deutlich sichtbar, der durch den Löschprozess bei $153,5^\circ\text{C}$ unterbrochen wird. Nach CO-Erniedrigung wird diese Abhängigkeit jedoch in der Tendenz aufrechterhalten.

Aus Übersichtsgründen wurde in dieser Darstellung auf das Einzeichnen der einzelnen Periodenlängen verzichtet, die zudem in der folgenden Abbildung erkennbar sind (Abb. 32). Hier ist ein Histogramm abgebildet, d.h. hier sind die zeitlich aufeinander folgenden Perioden zwischen den Umsatzeinbrüchen bis auf das 3. Niveau aufgetragen. Wie bereits für die vorangehend beschriebene

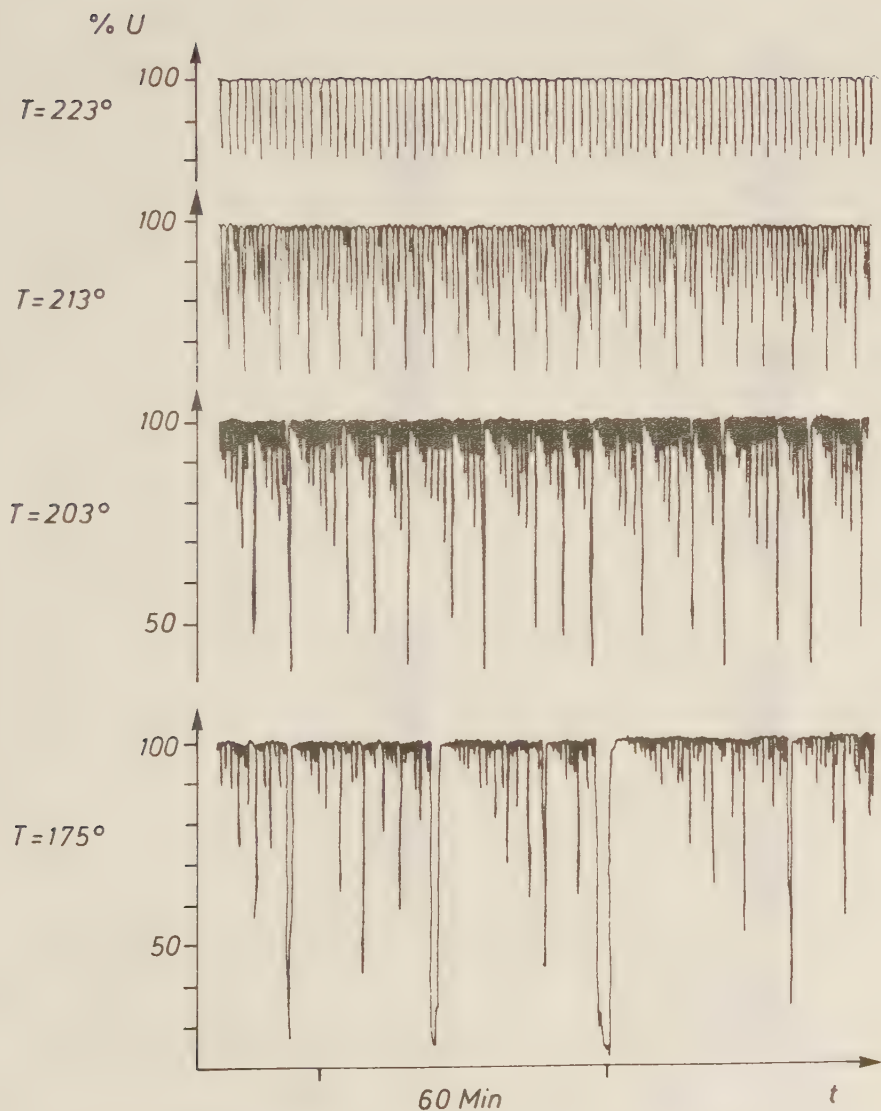
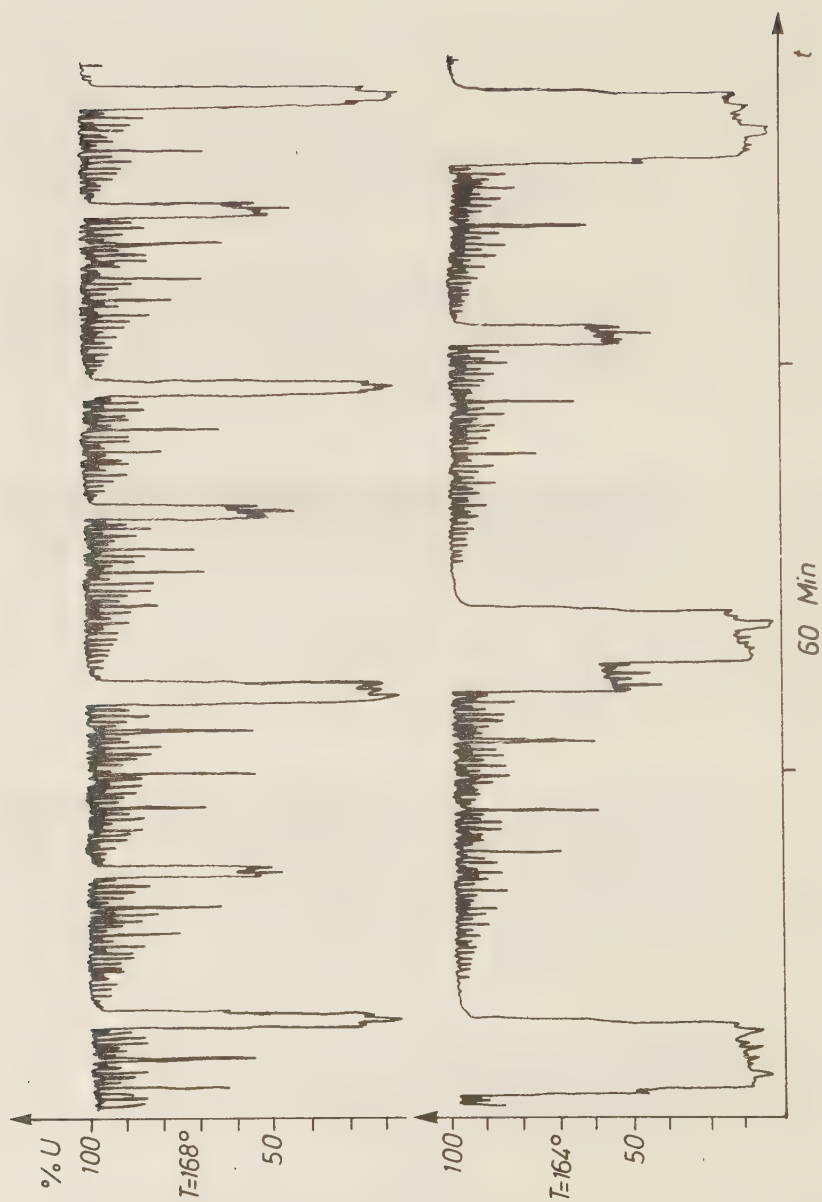


Abb. 30) Periodische Multistabilität in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur bei Katalysator E, 50 mg und $\text{CO} = 0,37 \text{ Vol\%}$ (s. auch folgende Seite)



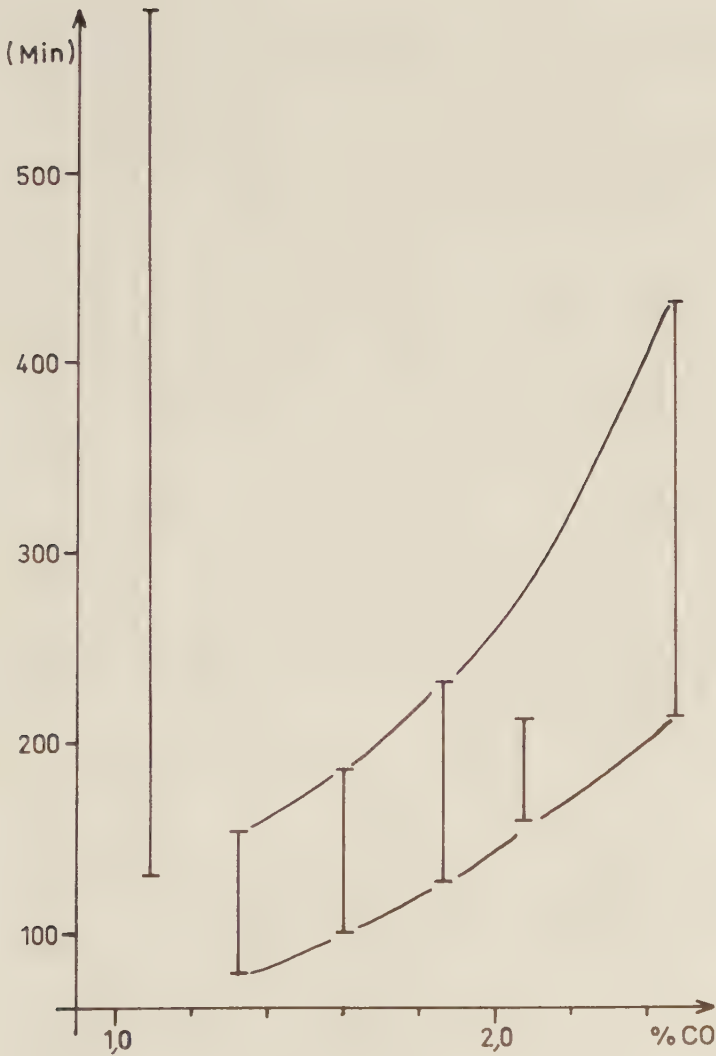


Abb. 29) Bereich der Abstände zwischen den periodischen Multistabilitäten in Abhängigkeit von der CO-Konzentration an Katalysator D bei $T_0=180^\circ\text{C}$ und 20 mg

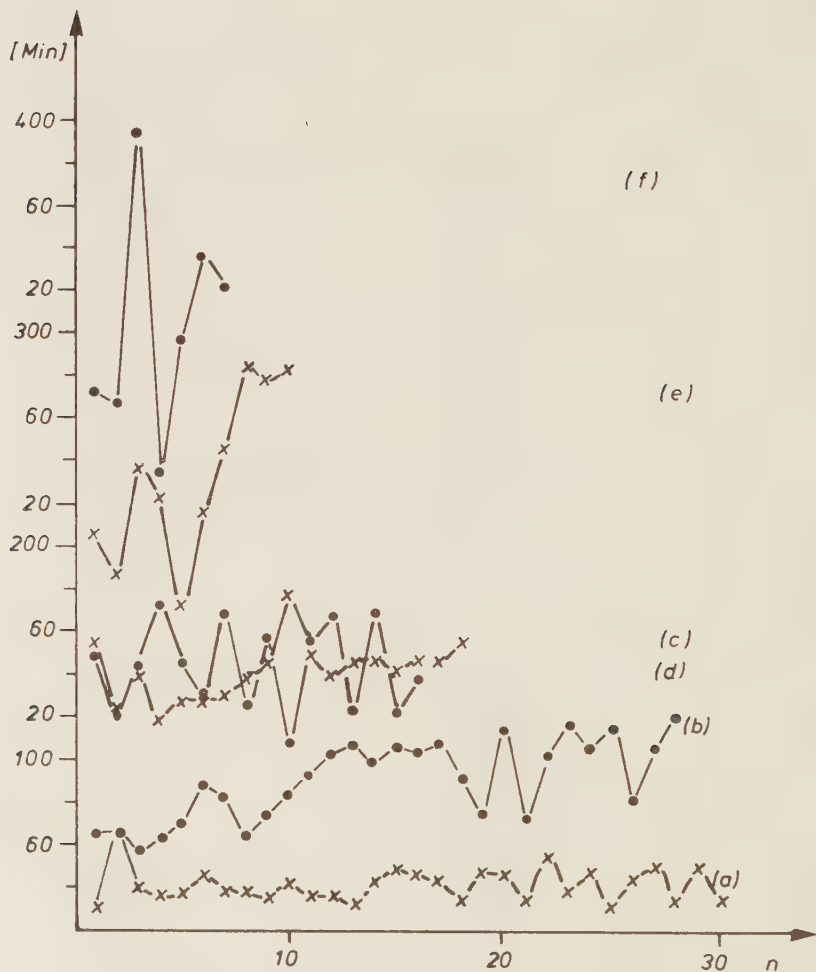


Abb. 32) Periodenhistogramm der Oszillationen an Katalysator E bei 50 mg und CO a)-c) 0,37 Vol%, d)-e) 0,32 Vol% bei den Temperaturen T_0 a) 167,5°C, b) 164°C, c) 161°C, d) 153,5°C, e) 148,5°C und f) 144°C und CO=0,25 Vol%

Messreihe an Katalysator D angemerkt wurde, kann auch hier keine zeitliche Entwicklung in den Periodenlängen festgestellt werden, vielmehr scheint eher eine statistische Schwankung vorzuliegen.

Auch in diesem Versuch bewirkte die Störung durch eine Parameteränderung, hier das schrittweise Absenken der Reaktortemperatur, einen spontanen Rückgang des Umsatzes auf genau die Niveaus, die während der Reaktion unter konstanten Bedingungen periodisch wieder eingenommen wurden. Der Abstand zwischen dem Umsatzausfall durch die vorgenommene Störung bis zum Erreichen des vollständigen Umsatzes wird als Zündzeit bezeichnet.

Abb. 33 vermittelt einen Eindruck über die Temperaturabhängigkeit der Zündzeiten der Reaktion nach erfolgtem Absenken der Temperatur. Dargestellt sind zwei Versuchsreihen, in denen der Temperaturbereich von 187-172 und 167,5-161°C vermessen wurde. Oberhalb von 187°C trat kein Reaktionsabfall nach Parameteränderung auf, unterhalb von 161°C verlöschte die Reaktion, wobei auch nach 21 Stunden kein Zünden beobachtet werden konnte.

In dem Temperaturbereich von 187-172°C konnte trotz Einbruch nach Temperaturerniedrigung noch keine Multistabilität im Verlauf der Reaktion beobachtet werden.

Der exponentielle Anstieg der Zündzeiten mit sinkender Temperatur lässt sich gut in einer Arrheniusdarstellung wiedergeben, wobei, abgesehen von einem für beide Versuche unterschiedlichen praexponentiellen Faktor eine scheinbare Aktivierungsenergie von 315 bzw. 322 KJ/Mol resultiert. Eine ähnliche Auftragung für die Breite der Einbrüche auf dem 3. Niveau ist auf Grund ihrer relativ starken Schwankungen nur unter Verwendung des einfachen Mittelwertes möglich. Für den Temperaturbereich a) in Abb. 33 ergibt sich dann ein Wert von 479 KJ/Mol. Im Gegensatz zur exponentiellen Abhängigkeit der Umsatzeinbrüche weisen die maximalen Amplituden bei Temperaturerniedrigung eine lineare Abhängigkeit auf.

4.11 Stabilitätsanalyse der Oszillationsstruktur

Jede Ausbildung einer makroskopisch zu beobachtenden Oszillationsstruktur unter stationären Bedingungen beinhaltet notwendigerweise ein Zusammenwirken vieler katalytisch aktiver Zentren. Eine Störung durch eine Änderung der äusseren Kontrollparameter sollte demnach Hinweise auf die Synchronisationsmechanismen bzw. die chemischen Ursachen für die Oszillationen ergeben.

Als Störung des katalytischen Reaktionsgeschehens werden hier folgende Manipulationen begriffen: die gestufte Änderung der Temperatur, der CO-Konzentration, Strömungsgeschwindigkeit sowie der zeitweilige Stop der Reaktionsgase, ein kurzfristiges Öffnen des Reaktors oder eine mechanische Veränderung der Katalysatorschüttung durch Schütteln. Aus den beiden vorangehenden Kapiteln wurden dazu bereits einige Ergebnisse genannt.

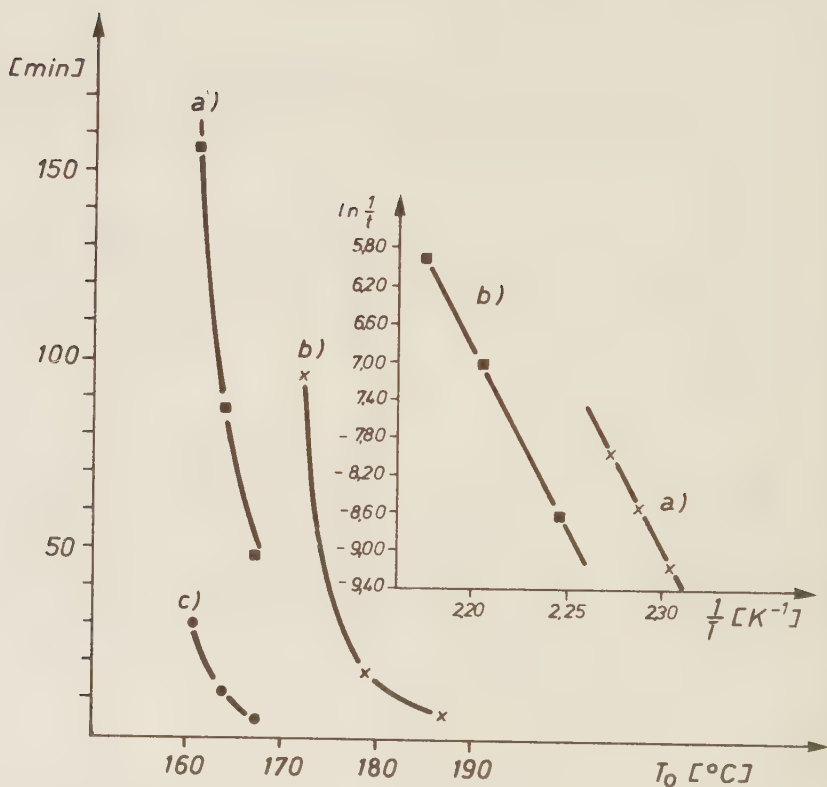


Abb. 33) Zündzeiten der Reaktion nach Störung durch Änderung der Reaktionstemperatur an Katalysator E, 50 mg in linearer und logarithmischer Darstellung bei T_0
a) 161°C, 164°C und 167,5°C, b) 172°C, 179°C und 187°C
c) Breite der Einbrüche bei 161°C, 164°C und 167,5°C

- 1) Im Zustand chaotischer Schwingungen mit kleinen Amplituden bewirkte nach einer autonomen Strukturänderung weder eine leichte Erhöhung der CO-Konzentration um 0,01 Vol%, noch das Abstellen des Eduktstromes für 14 Minuten eine Änderung der Struktur. Ebenso wenig richtete eine Verminderung der CO-Konzentration bzw. die Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes aus. Lediglich eine drastische CO-Erhöhung um 0,21 Vol% bzw. die Standardaktivierung durch Ausheizen im Luftstrom konnte eine kurzfristige Regeneration der Fraktalstruktur auslösen (s. Kap 4.09).
- 2) Bei den Versuchen mit periodischen Multistabilitäten konnten bei einer Stufenänderung nach Erhöhung der CO-Konzentration bzw. Erniedrigung der Temperatur ab 187°C spontane Umsatzeinbrüche beobachtet werden, die nach bestimmten Zeiten eigenständig wieder auf ein vollständiges Umsatzniveau zündeten. Über diese Messungen hinaus ergaben sich folgende Hinweise:
- 3) Erfolgt eine provozierte Schwankung in der Strömungsgeschwindigkeit unter Bedingungen, wo periodische Multistabilitäten auftreten, wird durch diese ein sofortiger, reversibler Umsatzeinbruch ausgelöst.
- 4) Eine Änderung der CO-Konzentration bewirkt in den meisten Messungen ein sofortiges Einstellen des jeweiligen Umsatzes und den Beginn von Oszillationen, wobei der Anstieg oftmals schon von Oszillationen begleitet wird.
- 5) Eine längere Temperaturschwankung von 30 Minuten und maximal 3°C bewirkt im oszillierendem Zustand lediglich während der Zeit der Störung eine Änderung der Struktur, die sich danach sofort wieder auf das ursprüngliche Muster zurückentwickelt.
- 6) Eine Veränderung der Lage der Katalysatorschüttung bewirkt entweder die Ausbildung einer gestörten Form der zuvor regelmässigen Fraktale oder die erneute Ausbildung der Fraktalstruktur mit einer Einstellzeit, wie sie jeweils zu Beginn einer Reaktion beobachtet wird.

Daraus kann geschlossen werden, dass die einmal ausgebildeten Oszillationsstrukturen, die im Verlauf der Reaktion keine Multistabilität aufgewiesen haben, gegenüber Störungen in der Gaszufuhr bzw. der Temperatur stabil sind. Lediglich Veränderungen der Katalysatorschüttungen haben eine Strukturänderung bzw. verlangsamte Nachbildung der Struktur zur Folge.

Oszillationsmuster, die aus autonomen Strukturänderungsprozessen hervorgegangen sind, weisen ebenfalls eine hohe Stabilität gegenüber Störungen auf. Andererseits scheinen Oszillationsmuster mit Multistabilität anfälliger gegenüber Störungen zu sein, wobei die ausgelöste Veränderung jedoch auch nur zeitlich begrenzt auftritt.

4.12 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit

Der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit wurde hauptsächlich über die Temperaturoszillationen verfolgt. Dabei konnte an Katalysator A bei 180°C und 50 mg Schüttmenge bei jeweils ähnlichen Vol% an CO kein bedeutsamer Unterschied zwischen einer Gesamtströmung von 8,9 bzw 12 l/Stunde (153,230 bzw. 306 Std.⁻¹ Raumgeschwindigkeit) festgestellt werden.

Ein beobachteter leichter Anstieg in der Frequenz könnte auch auf den mehrfachen Gebrauch derselben Katalysatorschüttung (die stets durch die Standardbehandlung aktiviert wurde) zurückgeführt werden. Als Einziges sollte eine leichte Instabilität der Reaktion bei einer Strömung von 6 l/Stunde vermerkt werden, wo zeitweilig nichtperiodische Umsatzeinbrüche von bis zu 20 Minuten auftraten.

Die später durchgeführten Messungen über die Verfolgung der CO₂-Konzentrationen ergaben eine Bestätigung dieses Tatbestandes: erfolgte eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit durch eine grössere Zufuhr an synthetischer Luft, dann änderte sich das Schwingungsmuster nur in der Hinsicht, dass es eine ähnliche Struktur einnimmt, wie es bei dem durch reduzierten CO-Anteil auch bei niedrigerer Strömungsgeschwindigkeit anzutreffen war.

Wurde nun die Einstellung des ursprünglichen CO/O Partialdruckverhältnisses durch eine verstärkte CO-Zufuhr vorgenommen, so ergab sich ein ähnliches Bild, wie vor der Änderung der Strömungsgeschwindigkeit. Dieses Verhalten konnte sowohl bei einer Änderung von 9 auf 22 l/Stunde (574 auf 1404 Std.⁻¹) als auch von 9 auf 11,5 (574 auf 734 Std.⁻¹) beobachtet werden. Somit scheint für die Strukturbildung das Partialdruckverhältnis der Reaktanden eine grössere Rolle zu spielen, als die Strömungsgeschwindigkeit.

4.13 Vergleichsmessungen

Die katalytische Aktivität sowie die Oszillationsfähigkeit des Pd-X-Zeolithen bzw. des amorphen Katalysators kann nur richtig eingeschätzt werden, wenn Kenntnisse über die CO-Oxidation ohne diese Komponenten vorliegen. Dazu wurden verschiedene Messungen durchgeführt, die in Abb. 34 zusammengefasst sind:

- 1) Der leere Reaktor wurde sowohl mit als auch ohne den Silberteller, der einerseits zur Temperaturmessung und andererseits als Halterung für die Katalysatorschüttung diente, in der CO-Oxidation eingesetzt. Darüber sollte eine mögliche katalytische Aktivität des Silbers bzw. der Thermoelementmantelung überprüft werden.

Bei einer Standardströmungsgeschwindigkeit von 9 l/Stunde und einer CO-Konzentration von 0,37 Vol% wurde die Reaktortemperatur sukzessive von 140 bis auf 380°C nach jeweils immer 30 Minuten erhöht. In beiden Versuchen ergab sich ein sichtbarer Umsatz erst ab ca. 200°C, der bis 335°C

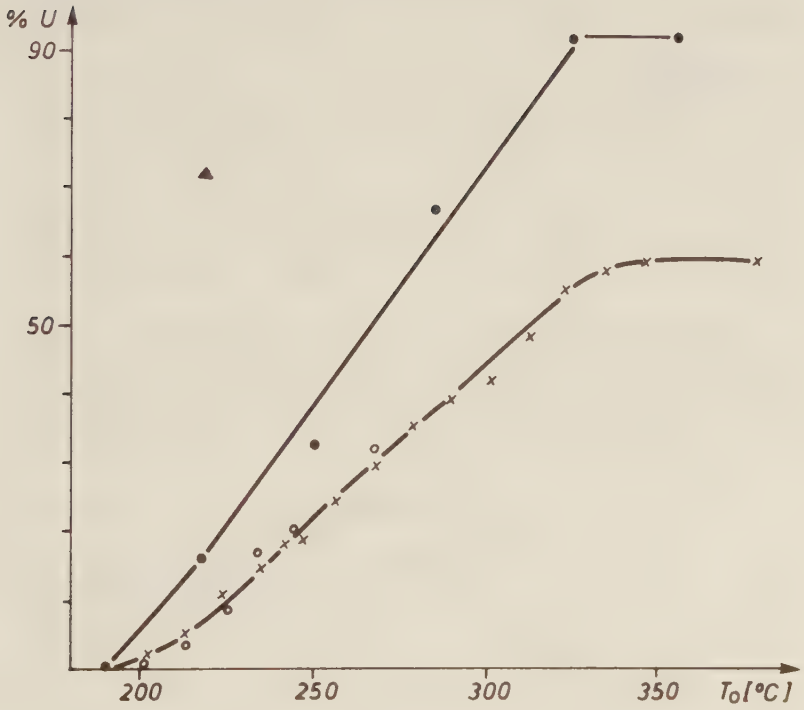


Abb. 34) Vergleichsmessung der CO₂-Produktion bei CO=0,37 Vol%
in Abhängigkeit von der Temperatur
X) leerer Reaktor O) leerer Reaktor mit Silberteller
●) 50 mg Al₂O₃ ▲) 50 mg Na-X-Zeolith

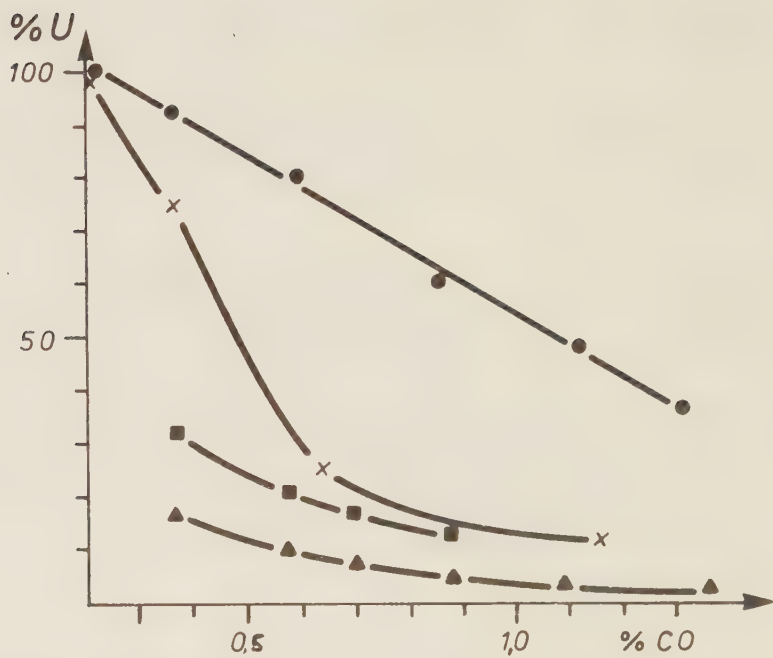


Abb 35) Vergleichsmessung der CO₂-Produktion in Abhängigkeit von der CO-Konzentration
 leerer Reaktor bei ▲) 235°C, ■) 268°C,
 50 mg an X) Na-X-Zeolith bei 219°C, ●) Al₂O₃ bei 325°C

linear anstieg und ab 346°C konstant bei 59,5 % verblieb.

- 2) Der Einfluss des Trägermaterials der eingesetzten Katalysatoren wurde unter ähnlichen Bedingungen anhand einer 50 mg Schüttung von 0,1- 0,28 mm gepressten Al_2O_3 -Körnern überprüft. Vor dem Pressen wurde die Substanz bei 1100°C ausgeglüht und vor dem Einsatz in der Reaktion der Standardbehandlung unterworfen.

Auch hier ergab sich eine sichtbare Reaktion zu CO_2 erst oberhalb von 200°C, deren Umsatz mit steigender Temperatur stärker zunahm, als unter Verwendung des leeren Reaktors. Das Gleichgewicht ist hier spätestens bei 325°C bei einem 92 %igem Umsatz erreicht.

Zum Vergleich wurde hier ausserdem der Umsatz an 50 mg Na-X-Zeolith unter gleichen Bedingungen miteingezeichnet. Dieser zeigte ebenfalls erst ab 200°C den Beginn einer CO_2 -Entwicklung auf, erreicht allerdings bei höheren Temperaturen einen wesentlich grösseren Umsatz, als der amorphe Träger.

- 3) Die drei verschiedenen Systeme, a) der leere Reaktor, b) der Reaktor mit Al_2O_3 und c) mit Na-X-Zeolith-Füllung wurden bei konstanter Temperatur einem steigendem CO-Angebot ausgesetzt. In Abb. 35) ist das Verhalten des leeren Reaktors bei 235 bzw. 268°C, sowie der Umsatz an Na-X bei 219 und an Al_2O_3 bei 325°C aufgetragen. Deutlich wird, dass nach einer hohen Anfangsaktivität der Umsatz schnell mit zunehmender CO-Konzentration abfällt.

Diese Ergebnisse lassen folgende Schlussfolgerungen zu:

- 1) Bis 200°C spielen weder Trägereinflüsse noch eine Gasphasenreaktion eine Rolle für die CO_2 -Oxidation an Pd-Katalysatoren.
- 2) Oberhalb von 200°C kann aus der Umsatzsteigerung bei Verwendung unterschiedlichen Trägermaterials und des Umsatzabfalls bei steigendem CO-Angebot auf die Beteiligung der Katalysatoroberfläche bei der Reaktion geschlossen werden: die grösste Oberfläche des Na-X-Zeolithen liefert den grössten Umsatz, und der Umsatzabfall mit steigendem CO an allen Katalysatoren kann durch Verdrängung des Sauerstoffs durch das stark adsorbierende CO resultieren.
- 3) Oberhalb von 200°C muss zumindest bei kleineren CO-Konzentrationen sowohl die Beteiligung des Trägers als auch der Glaswand des Reaktors an der Reaktion miteinbezogen werden. Das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktion $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ mit $\Delta H = - 283 \text{ KJ/Mol}$ liegt nach Berechnung über die van't Hoff'sche Reaktionsisobare auch noch bei 300°C auf der Seite der CO_2 -Produktion (s. auch Han 75).

Während der gesamten Versuche traten Oszillationen wie jene, unter Verwendung von Pd-Katalysatoren nicht auf. Lediglich winzige chaotische Schwankungen von 0,005 bis maximal 0,01 Vol% CO_2 wurden zwischen 235-247°C im leeren Reaktor festgestellt. Am Na-X-Katalysator wurden diese Schwankungen

bei 219°C und 0,37 Vol% CO im verstärktem Masse bis zu 0,04 Vol% CO₂ beobachtet, die bei steigendem CO-Angebot jedoch wieder verschwanden.

Ein Versuch an 40 mg 0,5 mm dickem Pd-Draht (99,99%) ergab bei 235°C einen Umsatz zu CO₂ von 35 % unter Oszillationen mit einer Amplitude von 0,06 Vol% CO₂. Die Oszillationsstruktur änderte sich dabei von einfachen, nahezu periodischen Schwingungen in fraktalähnliche, die im Verlauf der Zeit jedoch ein immer chaotischeres Aussehen annahmen. Auf eine eingehendere Untersuchung wurde hier verzichtet, da aus der Literatur bekannt ist, dass Oszillationen an Drähten und Blechen sehr stark von der Vorbehandlung und damit der Beschaffenheit der Oberfläche beeinflusst werden.

4.14 Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse

Aus den einzelnen Kapiteln lassen sich die folgenden Ergebnisse zusammenfassen:

Kap.4.01:

- Im vermessenen Parameterbereich beträgt der Umsatz im Durchschnitt immer 95-98 % auf dem oberen Niveau der Reaktion

Kap.4.02:

- Es treten die für die oszillierenden Reaktionen charakteristischen Hysteresebereiche im Umsatzverhalten zwischen Temperaturen von 133-170°C auf, die sich
 - mit steigender Pd-Kristallitdichte, bzw.
 - mit steigender Temperatur bei einer Pd-Kristallitdichte zu höheren CO-Konzentrationen verschieben und gleichzeitig verbreitern, und lediglich auf dem oberen Umsatzast Oszillationen aufweisen.
- Ein Vergleich der absoluten Anzahl der CO-Moleküle pro Pd-Oberflächenatom am Löschpunkt weist auf eine leichtere Vergiftung des Katalysators mit grösserer Pd-Oberfläche bzw. Pd-Kristallitdichte hin.
- Die Zünd- und Löschpunkte liegen bei Mehrfachdurchlauf nicht an identischen Punkten, sondern verschieben sich in der Regel zu höheren CO-Konzentrationen und können übersprungen werden.

Kap.4.03-4.06,4.08:

- Als Oszillationsmuster wurden neben kleinen regelmässigen Schwingungen hauptsächlich fraktal strukturierte Sägezahnoszillationen gefunden, die bei Erhöhung der CO-Konzentration oder der Temperatur in chaotische Schwingungen übergehen.
- Zwischen den CO₂-Oszillationen und den Temperaturschwingungen konnte eine direkte Korrelation hergestellt werden. Darüberhinaus lieferten die CO₂-Schwingungen ein reziprokes Bild zu den CO-Schwingungen und beide zusammen erfüllen die Massebilanz.

- Der fraktale Charakter nimmt mit steigender Pd-Kristallidichte zu.
- Eine Abhängigkeit der Amplituden trat in folgender Form auf:
 - sie nehmen bei steigender Temperatur zu, erreichen bei 180°C ein Maximum und ziehen sich bei weiterem Temperaturanstieg zusammen, bis bei ca. 250°C die Oszillationstätigkeit versiegt.
 - bei steigender CO-Konzentration und konstanter Temperatur durchlaufen die Amplituden ebenfalls ein Maximum und gehen spätestens bei 3-4 % in den stationären Zustand über.
 - bei steigender Pd- Kristallidichte wachsen die Amplituden an
 - bei abnehmender Schüttmenge des Katalysators erfolgt ebenso ein Anwachsen der Amplitude

Kap.4.07-4.09:

- Abweichungen vom stationären oszillierendem Verhalten treten auf durch:
 - nichtperiodische Instabilitäten im Tieftemperaturbereich (autonomes Zünden und Löschen bzw. Sprünge auf verschiedene oszillierende Umsatzniveaus)
 - autonome Änderungen der Oszillationsstruktur bei Temperaturen von 180°C und kleinen Schüttmengen
- Die autonomem Änderungen der Oszillationsstruktur können dadurch charakterisiert werden, dass sie:
 - bei kleinen Schüttmengen von 20 mg auftreten
 - in einem Übergang von fraktalen zu chaotischen Oszillationen bestehen
 - erst bei Überschreiten der Amplituden von 45 % des Umsatzes beobachtet wurden
 - vor dem Strukturübergang charakteristische Schwankungen der Perioden aufweisen
 - nur durch eine Standardaktivierung wieder in ein fraktales Muster überführt werden können

Kap.4.10:

- Periodische Multistabilitäten treten auf an:
 - Katalysator D mit 40 Å Pd-Kristalliten bei 20 mg, $T_0 = 180^\circ\text{C}$ und CO-Konzentrationen ab 1,1 Vol%
 - Katalysator E mit 20 Å Pd-Kristalliten und amorphem Träger bei 50 mg und $T_0 = 180^\circ\text{C}$ ab 0,8 Vol% CO
 - Katalysator E beim Absenken der Temperatur ab 167,5°C bei 0,37 Vol% CO

- dabei zeigen sich:
 - Umsatzeinbrüche auf ein 2. bzw. 3. Reaktionsniveau
 - die Verbreiterung der Umsatzeinbrüche und Verlängerung der Periode mit steigender CO-Konzentration bzw. abnehmender Temperatur
 - das Auftreten von Umsatzabfällen auf die jeweiligen Niveaus der Multistabilitäten nach Parameteränderung
- Die charakteristischen Zündzeiten nach Parameteränderung weisen eine scheinbare Aktivierungsenergie von 315 bzw. 322 KJ/Mol, die der periodischen Umsatzeinbrüche von 479 KJ/Mol auf.

Kap.4.11:

- Die Oszillationsstrukturen sind im Allgemeinen gegen Störungen z.B. in der Gaszufuhr oder Temperatur stabil, lediglich eine Änderung der Katalysatorschüttung nimmt Einfluss auf die Strukturbildung.
- Im Zustand von periodischen Multistabilitäten bewirken Störungen spontane Umsatzeinbrüche.

Kap.4.12:

- Die Gesamtströmung zeigt zwischen 6 und 22 l/Std. keinen Einfluss auf die Oszillationsstruktur
- wesentlich für die Strukturbildung scheint das Partialdruckverhältnis von CO/O zu sein

Kap.4.13:

- Oberhalb von 200°C ist ein steigender CO₂-Umsatz unter Verwendung des leeren Reaktors bzw. mit Al₂O₃ oder Na-X-Katalysatoren zu beobachten.
- Mit steigendem CO-Angebot ist dabei ein schneller Umsatzrückgang festzustellen.

5. VORSCHLAG UND DISKUSSION EINES REAKTIONSMECHANISMUS

Für die von vielen Autoren zumeist an Pt-Katalysatoren sehr intensiv untersuchte CO-Oxidation sind in der Literatur verschiedene Vorschläge zur Erklärung des oszillatorischen Verhaltens gemacht worden. Nachdem anfänglich Fluktuationen in der Gaszufuhr oder der Temperaturregelung bzw. Kohlenwasserstoffverunreinigungen für die Oszillationen verantwortlich gemacht wurden (Var 78), besteht heute Übereinstimmung darin, dass die beobachteten Phänomene für diese Reaktion mit der Kinetik der Oberflächenreaktionen in Zusammenhang gebracht werden müssen.

Für die, für das Auftreten von Oszillationen notwendigen Rückkopplungen wurden für heterogene Systeme unterschiedliche Ursachen diskutiert, z.B.:

- die sich mit der Oberflächenbedeckung ändernden Aktivierungsenergien oder Adsorptionswärmen. So soll speziell durch die, durch eine CO-Inselbildung verursachte Änderung der Chemisorptionswärme ein Abtrennen der Adsorbate durch Blockdesorption verursacht werden (Wic 80).
- durch die langsame Adsorption und Desorption einer in der Reaktion gebildeten Pufferkomponente soll der Übergang zwischen mehrfach stationären Zuständen getrieben werden. Damit sollen die oftmals aufgetretenen Relaxationsoszillationen erklärt werden (Eig 78).
- die Änderung der Katalysatortemperatur soll als Schalter zwischen dem LH- und Eley-Rideal-Mechanismus (ER) fungieren (Dag 76).
- die geschwindigkeitsbestimmende Umlagerung des zunächst linear adsorbierten CO in die reaktive Brückenbindung (Hug 72).

Ein weiterer Erklärungsansatz wurde hauptsächlich in der neueren Literatur über die Annahme einer zyklischen Oxidation und Reduktion der Katalysatoroberfläche sowohl für die Wasserstoffoxidation an Pd-Draht sowie an Ni-Scheiben (Kur 80, Raj 80), als auch für die CO-Oxidation an Pt-Drähten (Tur 81, Sal 82) diskutiert. Die mathematische Analyse zu diesem Ansatz wurde von Suhl unternommen (Suh 81). Dabei werden zwei verschiedene Zustände für den Sauerstoff einbezogen, der einerseits in adsorbierter Form, oder in den ersten Schichten unter der Oberfläche gelöst vorliegen kann.

Für diesen Vorschlag bestehen auch in der vorliegenden Arbeit experimentelle Hinweise, die sich aus der Analyse der Katalysatoren vor und nach der Reaktion ergeben, sowie aus den beobachteten langen Perioden, den periodischen Multistabilitäten und den extremen Zündzeiten der Reaktion im Tieftemperaturbereich. Bevor eine genauere Diskussion der experimentellen Details erfolgt, soll hier zunächst ein Vorschlag sowohl für das Geschehen an einem einzelnen Pd-Kristalliten, als auch für das Zusammenwirken einer Vielzahl von ihnen während einer Oszillation unterbreitet werden.

5.1 Vorschlag für das Geschehen an einem Pd-Einkristall

Die detaillierte Vorstellung, wie ein Reaktionszyklus an einem einzelnen Pd-

Kristallit zunächst abläuft, ist der von Turner et al. sehr ähnlich (Tur 81). Danach soll die Pd-Oberfläche in einem Zustand hoher Reaktivität im Vergleich zu CO sehr stark mit dissoziativ adsorbiertem Sauerstoff belegt sein. Die durch die exotherme Reaktion zwischen beiden Adsorbaten entstehende Wärmemenge führt zu einer Überhitzung des einzelnen Katalysatorkorns, d.h. zu einer Erwärmung des Kristalliten relativ zu seiner Umgebung. Dadurch wird eine allmähliche Oxidation des Kristalliten durch Einlagerung des nicht in der Reaktion verbrauchten, überschüssig adsorbierten Sauerstoffs in den Bulk des Pd in Konkurrenz zur stattfindenden CO_2 -Produktion in Gang gesetzt, die bei der global vorherrschenden Katalysatortemperatur sonst nicht einsetzen würde.

Mit steigendem Sauerstoffanteil nähert sich das Partikel einem Phasenumschlag zum stöchiometrischen PdO bzw. der Situation, dass die ersten Oberflächenlagen in eine geschlossene PdO-Schicht umgelagert werden, und damit für eine Reaktion zu CO_2 nicht mehr zur Verfügung stehen. Die Reaktion kommt schliesslich zum Erliegen, d.h. dieses Katalysatorkorn fällt also für eine weitere Beteiligung an der Reaktion aus. Einhergehend damit sinkt seine Temperatur, was die verstärkte Belegung mit CO begünstigt, was nun wiederum zu einer Reduktion des Palladiumoxids führt. Die reduzierte Oberfläche ist letztlich wieder in der Lage, erneut CO und Sauerstoff zu adsorbieren und die CO_2 -Produktion zu katalysieren. Ein neuer Zyklus kann beginnen. Eine übersichtliche Darstellung ist in Abb. 36a) wiedergegeben, und ist in Abb. 36b) in formale Reaktionsgleichungen gefasst.

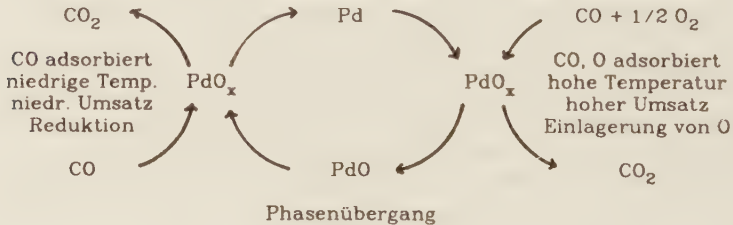


Abb. 36a) Schematische Darstellung eines Oszillationszyklus

Die Reaktionsenthalpie der Bruttoreaktion beträgt dabei -283 KJ/Mol (berechnet nach Han 75), die der Palladiumoxidbildung -85 KJ/Mol (Han). Die Desorptionsenthalpien für CO bzw. O_2 wurden aus der Literatur über Oberflächenuntersuchungen an Pd-Einkristallflächen entnommen. Sie schwanken etwas von Autor zu Autor und liegen bei ca. -142 KJ/Mol für CO und -188 KJ/Mol für O_2 (Eng 78/79, Ele 81, Dav 81, Lad 81). Hier konnte ebenfalls entnommen werden, dass

- die Desorption von CO_2 sofort nach der Bildung passieren muss, da diese Komponente unter keinen Umständen auf der Oberfläche nachgewiesen werden konnte

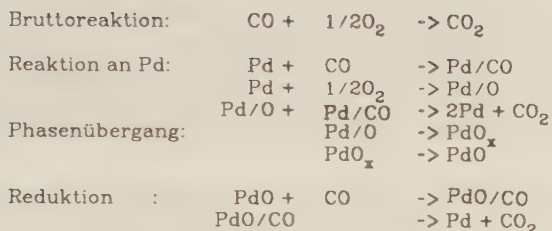


Abb. 36b) formale Reaktionsgleichungen
des Modellvorschlages

- die Desorption von O molekular erfolgt und erst bei Temperaturen $> 550^\circ\text{C}$ beginnt.
- die CO-Desorption ab 200°C bereits merklich zunimmt, was sich in der Abnahme der Verweilzeit von ca. 0,1 Sek. bei 250°C auf ca. 10^{-3} Sek. bei 400°C bemerkbar macht.
- die Reaktion über die molekulare Adsorption des CO und die dissoziative Adsorption des O_2 über den Langmuir-Hinshelwood Mechanismus (LH) verläuft.

Aus diesen Gründen wurden die Rückreaktionen nicht in den Mechanismus miteinbezogen.

Der Ablauf der Reaktion über den LH-Mechanismus wird auch durch die eigenen Messergebnisse unterstützt. bei jedem Start eines neuen Versuchs erfolgte nach Zugabe der Edukte stets erst nach 40-50 Sek. eine Anzeige des CO_2 , nachdem das CO-Signal von dem zuvor über den Bypass eingestellten Sollwert auf 0 abgesunken war. Da der Katalysator zuvor über Nacht mit synthetischer Luft gespült wurde, ist eine Präadsorption mit Sauerstoff vor der CO-Zugabe wahrscheinlich, so dass die verzögerte Produktbildung auf die Adsorption des CO zurückzuführen ist.

Unter welchen Bedingungen eine Oxidation bzw. Reduktion des Palladiums stattfindet, wird in den nächsten Abschnitten diskutiert.

5.1.1 Diskussion zur Oxidbildung des Palladiums

Der zentrale Punkt in diesem Reaktionsvorschlag ist die Möglichkeit der Oxidation und Reduktion der Pd-Kristallite unter Reaktionsbedingungen. Über die Oxidation der ersten Monoschichten unter der Oberfläche bis hin zur stöchiometrischen Bulkoxidation liegen unterschiedliche Aussagen vor:

Die Ausbildung von Oxidverbindungen aus in Sauerstoffatmosphäre thermisch verdampftem Pd ist bereits sehr früh beschrieben worden (Gme 42). Die sich ab 350°C gebildete Verbindung soll sowohl bei niedrigen als auch höheren Temperaturen stabil sein. Metallisches Pd hingegen soll im Luftstrom erst bei 800-840°C PdO bilden (Gin 75). Betrachtet man jedoch die Oxidbildung von Pd-Pulver oder Pd-Kristalliten auf amorphen Trägern, so kann bereits bei wesentlich niedrigeren Temperaturen ein Umwandlungsprozess festgestellt werden.

Bayer und Wiedemann (Bay 75) konnten den Beginn dieser Reaktion an Pd-Pulver, das in Luftatmosphäre aufgeheizt und mittels DTA, TG und Röntgenbeugung in seiner Umwandlung verfolgt wurde, zwischen 200 und 300°C feststellen. Dabei wurde ein starker Einfluss der Oberfläche des Metallpulvers als auch vom Sauerstoffpartialdruck beobachtet. Eine Verminderung des Druckes bewirkte eher eine vollständige Oxidation, da sich bei höheren Drücken eine dicke Oberflächenoxidschicht bildete, die eine Weiteroxidation hemmte.

Guiot (Gui 68) untersuchte ebenfalls mit Röntgenbeugung Pd-Schwarz, insbesondere die verschiedenen Zustände vor dem Übergang in das stöchiometrische Oxid. Diese wurden in einem Temperaturbereich von 180-300°C bei jeweils 10 Minuten Heizen im Luftstrom bei Normaldruck gefunden, lagerten sich jedoch bei einer längeren Begasung schliesslich in stöchiometrisches PdO um. Die umgekehrte Abfolge dieses Prozesses fand bei Erhitzen über die Zersetzungstemperatur hinaus statt, oder bei der Reduktion mit Synthesegas.

Eine Einlagerung von Sauerstoff in das Innere des Pd-Kristalliten wurde von Paryczak an Pd-SiO₂ bzw. Pd-Al₂O₃ Katalysatoren ab 200°C aus gaschromatographischen Titrationsuntersuchungen gefunden (Par 78). Ein weiterer Anstieg der Sauerstoffaufnahme konnte bis 500°C festgestellt werden.

Ruckenstein und Chen (Ruc 81) beobachteten im TEM bei Pd-Kristalliten von 30-350 Å auf Al₂O₃ nach dem Erhitzen auf 350°C in Sauerstoffatmosphäre die Ausbildung von Löchern, die bei längerem Erhitzen durch Koaleszenz in Käfige übergehen, bis hin zum Entstehen toroidaler Formen. Die Kristallitgrösse blieb dabei ungefähr gleich. Diese Phänomene werden von ihnen über die Oxidbildung der Pd-Kristallite erklärt. Die zunächst an aktiven Zentren gebildeten Oxide sollen über Migration durch einen Gradienten in der Oberflächenspannung einen Platzwechsel im Kristallit vornehmen, wodurch frische, unoxidierte Stellen dem Sauerstoff ausgeliefert werden.

Aus einer von Palazov et al (Pal 78) gemessenen Sauerstoffisobaren an 9 Gew% Pd auf Carbosil bei 10 Torr ist ebenfalls eine drastische Änderung der Sauerstoffaufnahme bei 200°C festzustellen, die bei Temperaturerhöhung auf 400°C noch weiter zunimmt. Daraus wird der Schluss gezogen, dass unterhalb von 200°C im Wesentlichen die Chemisorption auf der Oberfläche, oberhalb dieser Temperaturen die Bulkoxidation des Pd vorherrscht. Eine Desorption des Sauerstoffs bei Temperaturerniedrigung wurde nicht beobachtet.

Campbell et al (Cam 77) gehen anhand von Druckmessungen der Sauerstoffadsorption an Pd-Bleichen in einer Vakuumzelle davon aus, dass sich

oberhalb von 350°C eine feste Lösung von Sauerstoff im Pd ausbildet, die ein Vorläufer für eine stöchiometrische Verbindung sein soll.

Ein Übergang von chemisorbiertem Sauerstoff in den Metallbulk konnte ebenfalls mit UHV-Messungen bestätigt werden. Einen derartigen Schluss zogen Ertl und Koch (Ert 72) aus dem Verschwinden von LEED-Reflexen des zuvor adsorbierten Sauerstoffs an Pd(111)-Einkristallen, sowie aus der Abnahme der Austrittsarbeit bei 250°C ohne beobachtbare Desorption.

Aus UPS-,LEED und TPD-Untersuchungen an demselben System wurde für die Lösung von Sauerstoff in Regionen unterhalb der Oberfläche folgender Mechanismus angenommen (Con 77): danach soll auf zunächst frischen Oberflächen die Absorption von Sauerstoff stattfinden, deren Ausmass von der Temperatur, der Adsorptionsdauer und der Oberflächenbedeckung mit adsorbiertem Sauerstoff abhängt. Mit steigendem Gehalt an adsorbiertem Sauerstoff vermindert sich eine weitere Diffusion in den Bulk und eine erhöhte Desorption von adsorbiertem Sauerstoff ist messbar. Schliesslich erfolgt die Rückdiffusion an die Oberfläche, die einen Desorptionspeak bei höheren Temperaturen verursacht. Weitere Desorptionsmaxima bei niedrigeren Temperaturen sollen eine Überlagerung von ab- und adsorbiertem Sauerstoff sein.

Ebenfalls über LEED und ELS untersuchten Orent und Bader (Ore 82) die Wechselwirkungen von Sauerstoff und Pd(100) in Abhängigkeit von der Temperatur. Dabei konnten fünf LEED-Muster festgestellt werden, die in drei verschiedene Klassen eingeteilt wurden. Bei Raumtemperatur wurde die gewöhnliche $p(2 \times 2)$ -Struktur des chemisorbierten Sauerstoffs gefunden, die bei einer weiteren Begasung eine langsame Umlagerung in $c(2 \times 2)$ erfährt. Oberhalb von 200°C erfolgte die Oberflächenoxidrekonstruktion in die $p(5 \times 5)$ -Struktur, die wiederum über 300°C durch die $(\sqrt{5} \times \sqrt{5}) R27^\circ$ -Struktur ersetzt wird. In diesem Temperaturbereich wurde die gleichzeitige Anwesenheit beider Phasen beobachtet. Diese beiden Strukturen wurden den PdO(110) bzw. PdO(001) Gitterebenen zugeordnet. Beim Erhitzen über 500°C erfolgte die Sauerstoffdesorption und eine vermutete weitere Absorption, die die Ursache für die oberhalb von 800°C nicht genau identifizierbaren Sauerstoffverbindung sein soll, die möglicherweise aus SiO_2 besteht.

Mittels Auger UPS-Spektroskopie identifizierten Bader et al drei verschiedene Oxide in den unteren Schichten von Pd (Bad 82). Für Pd(100) konnte so tatsächlich ein Si-stabilisiertes Oxid aus Si-Verunreinigungen des Kristalls oberhalb von 800°C identifiziert werden. Polykristallines PdO, beständig unterhalb von 600°C in einer tetragonalen Struktur, ging oberhalb von 600°C in eine metastabile sauerstoffenthaltende Pd-Spezies über. Auch hier trat oberhalb von 900°C eine Si-oxidverbindung auf, die zunächst für eine, gegenüber CO nichtreaktive Pd-Komponente gehalten wurde. Das metastabile Oxid wird in Verbindung gebracht mit der von Palazov ebenfalls gefundenen Palladiumoxidkomponente, die im Vergleich zum reinen Pd eine schwächere Bindung des CO zum Metall aufwies.

In einer neueren Arbeit von Weissman-Venocur et al (Wei 83) über die Untersuchung von Pd(111) mit PES und Auger-Spektroskopie wurde bei Raumtemperatur sowohl chemisorbierter als auch in die Oberfläche eingelagerter

Sauerstoff vermutet, wobei der Letzte im Wesentlichen auf Defektstellen konzentriert sein soll. Erst bei 723°C soll im Gegensatz zu anderen Autoren eine innere Oxidspezies festzustellen sein, die lediglich stark dispergiert auftritt und in nicht genügenden Mengen vorliegt, um ein gewöhnliches Oxid zu bilden. Die Ausbildung dieser mehr ionisch gebundenen Spezies soll über den in die Oberfläche eingelagerten Sauerstoff gebildet werden. Dabei sollen die Defektstellen die Durchgänge für das Eindringen des Sauerstoffs in den Bulk bilden, aus der Kenntnis heraus, dass eine höhere Fehlstellendichte eine leichtere Penetration verursacht. Stöchiometrisches PdO soll erst bei höheren Sauerstoffdrücken als 10^{-5} Torr gebildet werden.

Eine direkte Beobachtung der vollständigen Oxidation von 20-35 Å grossen Pd-Kristalliten erfolgte von Bergeret et al (Ber 81). Sie untersuchten einen Pd-Na-H-Y-Zeolith mit Röntgenbeugung, wobei der Katalysator direkt in einer Guinier-Linne-Kamera unter Sauerstoffatmosphäre aufgeheizt wurde. Bereits bei 167°C tauchten breite Linien, die PdO zugeordnet wurden, neben weiterhin sichtbaren Pd-Linien auf. Die Oxidation soll bereits zwischen 177-227°C vollständig sein. Dabei behielten die Teilchen ihren Durchmesser von maximal 35 Å bei und befanden sich auch nach der Oxidation innerhalb der Zeolithmatrix, was mit TEM überprüft wurde.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Ausbildung von Palladiumoxidverbindungen aus Palladiummetall bereits unterhalb von 200°C sehr wahrscheinlich ist. Dabei können jedoch bis zur endgültigen Ausbildung des Oxides verschiedene Zwischenzustände durchlaufen werden.

Um einen genaueren Überblick über den in den eigenen Experimenten verwendeten Katalysator zu gewinnen, wurde dieser ebenfalls über Debye-Scherrer Röntgenbeugung untersucht. Dazu wurde eine frische Katalysatorprobe des Pd-Na-X-Zeolithen im Durchflussreaktor mit einer Heizrate von 5°/Minute bis auf 330°C unter geringem Durchfluss von synthetischer Luft von 1 l/Stunde aufgeheizt, und in bestimmten Zeitabständen Proben für die Röntgenbeugung entnommen. In Abb. 37 sind drei beispielhafte Diagramme dargestellt. Zur Zeit $t_1=200^\circ\text{C}$ sind neben den Zeolithlinien sehr deutlich die drei Reflexe der (111), (200) und (220) der Gitterabstände der 100 Å grossen Pd-Kristallite zu erkennen. Bei $t_2=330^\circ\text{C}$ ist nach 2,5 Stunden der Beginn der Ausbildung von PdO-Linien zu beobachten, die sich bei $t_3=22$ Stunden bei 330°C in die Reflexe (101), (110), (112), (103) und (202) auf Kosten der Pd-Linien umgewandelt haben.

Den Übergang bis zur Ausbildung der ausgeprägten PdO-Linien zeigt Abb. 38. Im Vergleich zum Röntgendiagramm bei $t_1=175^\circ\text{C}$ bildet sich bei $t_2=60$ Minuten bei 330°C ein starker Untergrund im Bereich von 7-15° aus, der die Zeolithreflexe überlagert. Die Pd-Linien sind in ihrer Intensität sehr stark zurückgegangen. Sie tauchen erst bei $t_3=22$ Stunden bei 330°C wieder aus dem Untergrund auf, begleitet von der Ausbildung von PdO-Linien.

Diese Versuche zeigen, dass eine Oxidation der 100 Å grossen Pd-Kristallite im Inneren der Zeolithmatrix bereits unter schonenden Bedingungen bis zur vollständigen Oxidation eines Grossteils der Teilchen möglich ist. Die CO-Oxidation wies gerade in dem Temperaturbereich von 130-250°C oszillierendes Verhalten auf, wo eine beginnende Oxidbildung der Oberflächenschichten

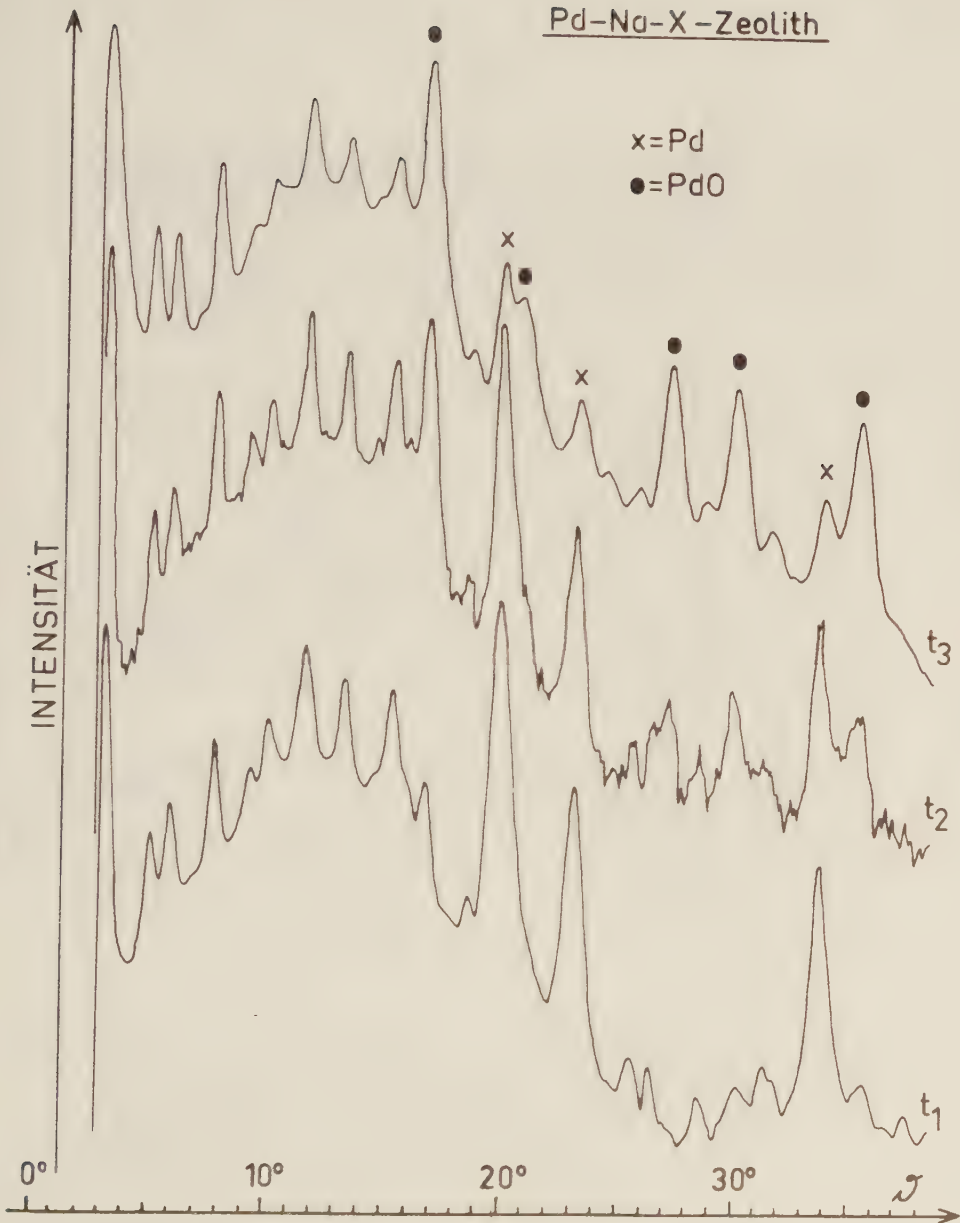
Pd-Na-X-Zeolith

Abb. 37) Debye-Scherrer-Diagramme zum Oxidationsprozess an
 Katalysator A bei $t_1=200^\circ\text{C}$, $t_2=2,5$ Std. bei 330°C ,
 $t_3=22$ Std. bei 330°C

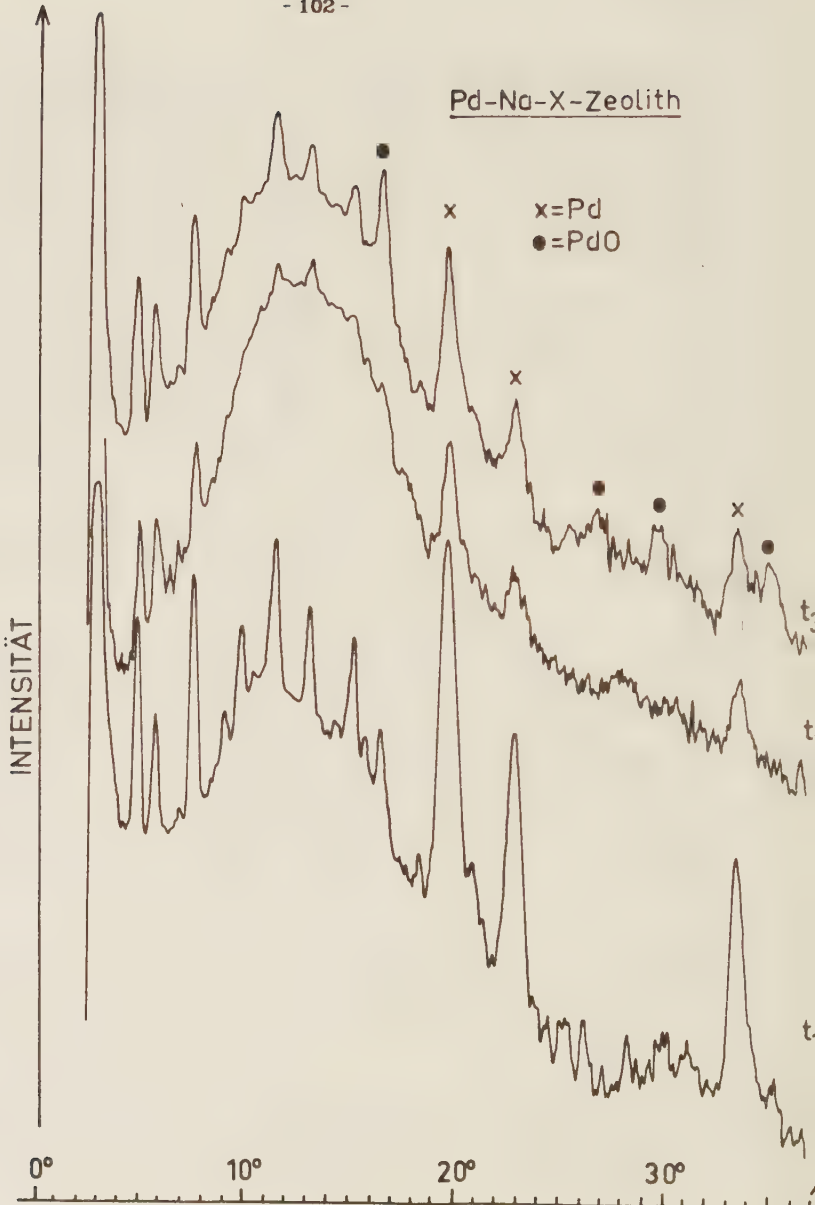


Abb. 38) Debye-Scherrer-Diagramme zum Oxidationsprozess an Katalysator A bei $t_1=175^\circ\text{C}$, $t_2=1$ Std. bei 330°C , $t_3=2$ Std. bei 330°C

bereits anzunehmen ist. Eine Oxidierung der Pd-Kristallite unter Reaktionsbedingungen ist jedoch auch dadurch noch wahrscheinlicher, dass bei zwar gleichbleibendem Partialdruck dort die neunfache Menge an Sauerstoff pro Zeiteinheit angeboten wurde. Ausserdem kann durch die gleichzeitige Adsorption von Sauerstoff und CO und Inselbildung der Adsorbate auf der Oberfläche der Oberflächenpartialdruck wesentlich höher liegen, als in diesem Oxidationsversuch. Die auf den Kristalliten stattfindende exotherme CO-Oxidation schafft weiterhin eine Situation, die mit den Oxidationsversuchen nur schwer zu simulieren ist.

Ruckenstein und Petty (Ruc 72) zeigen in ihren Berechnungen zur Entstehung lokaler Wärmefreisetzungen an kleinen Metallkristalliten bei derartigen exothermen Reaktionen, dass eine Überhitzung von mehreren hundert Grad auftreten kann. Von anderen Autoren angestellte Berechnungen über das Fourier-Gesetz der Wärmeleitung ergaben lediglich eine Erwärmung von wenigen Graden, die keine physikalischen Veränderungen am Katalysator hinterlassen sollten. Nach Ruckenstein und Petty ist jedoch eine Berechnung auf der Grundlage von klassischen Differentialrechnungen nicht auf kleine Partikel anwendbar, da die Relaxationszeit des Wärmestromes von der gleichen Grössenordnung oder sogar grösser ist, als die Zeit zur Ausbildung einer überhitzten Stelle, die ungefähr 10^{-13} Sekunden beträgt. Unter Einbeziehung einer endlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Wärmestromes und einer verminderten Abkühlung durch den Wärmewiderstand zwischen dem Kristallit-Träger-Zwischenraum und unter Berücksichtigung von Abstrahlung und Konvektion ergeben sich je nach Kristallitgrösse lokale Erwärmungen zwischen 150-790°C.

Werden alle diese Möglichkeiten zusammengekommen, ist das Ausfallen einzelner Katalysatorkörner durch Oxidationsprozesse durchaus denkbar, trotz der hier scheinbar langsamen Kinetik bis zur stöchiometrischen Oxidation. Darüberhinaus bleibt die Vermutung bestehen, dass die Untergrunderhöhung beim anfänglichen Erhitzen auf 330°C eventuell auf die durch nichtstöchiometrische Sauerstoffaufnahme gestörte Kristallitstruktur eines Anteils der Pd-Teilchen zurückzuführen ist, wie sie von vielen Autoren beobachtet wurde.

5.1.2 Diskussion zur Reduktion des Palladiumoxids

Liefern diese Versuche, wie auch die Beobachtungen der genannten Autoren viele Hinweise für die Möglichkeit einer zumindest partiellen Oxidation des Pd-Katalysators, bleibt die Frage zu klären, wie man sich den entgegengesetzten Prozess vorstellen kann. Da ein Zerfall des PdO von vielen Autoren erst bei Temperaturen grösser 800-900°C beobachtet wurde (Gin 75, Bay 75, Par 78, Ertl 72, Har 73), scheint dieser Prozess für den Oszillationsvorgang kaum eine Rolle zu spielen. Über die Reduktion von Palladiumoxid liegen hingegen kaum Literaturhinweise vor.

Die Untersuchungen von Ostermaier et al (Ost 76) an Pt-Katalysatoren sind interessant, da sie Hinweise zur Reduzierbarkeit und Oxidierbarkeit

unterschiedlich grosser Metallteilchen geben. Sie berichten von der Reaktivierung von zuvor oxidierten Pt-Trägerkatalysatoren auf Al_2O_3 durch 1 %igen NH_3 in He bei 150°C . Der grösste Anteil des dabei durch die Reduktion entstehenden Stickstoffs entwickelte sich hier während der ersten fünf Minuten. Nach einer Stunde war der Reduktionsprozess abgeschlossen. Die aus diesen Messungen möglichen Berechnungen des Oxidationsgrades ergaben eine leichtere Oxidierbarkeit des Katalysators mit kleinen Pt-Kristalliten von $27 \text{ \AA}$ als die von $155 \text{ \AA}$.

Bei Paryjczak (Par 78) erfolgte die Reduktion verschiedener Pd-Trägerkatalysatoren in 1-2 Stunden im Wasserstoffstrom bei Temperaturen von 200 - 500°C , bei Palazov (Pal 75) jedoch schon innerhalb von 10-20 Minuten bei 300°C . Beide Autoren geben keine Hinweise auf die Kinetik der Reaktion.

Die Reduktion von zuvor oxidiertem Pd-Pulver wurde von McKinney mit CO untersucht (McK 32), indem 22 ml CO/Minute durch $2,3 \text{ g}$ Katalysator strömte, und das entstehende CO_2 im Ausgas über entweder Ausfällen in Bariumhydroxid und Rücktitration, Ausfrieren in flüssiger Luft und volumetrischer Bestimmung oder durch Differenzmessung des von CO_2 befreiten Gasstromes ermittelt wurde. Unter diesen Bedingungen konnte der Reduktionsbeginn bei bereits 76°C festgestellt werden. Wurde die Kinetik bei 138°C verfolgt, ergab sich eine 50%ige Reduktion nach 4 Stunden, während bei 156°C eine vollständige Reduktion zu vermerken war. Ein grosser Teil dieses Prozesses vollzog sich dabei in den ersten 15-20 Minuten, wonach die Reaktionsgeschwindigkeit exponentiell abfiel.

Im Weiteren wurde von ihm die Beeinflussung der Reduktion durch die Anwesenheit von Fremdgasen untersucht. Dabei bewirkte eine Beimengung von 12 Vol% CO_2 zum CO-Strom eine starke Hemmung der Reaktion, so dass bei 100°C überhaupt kein Umsatz zu CO_2 , bei 156°C nach einem hohen Anfangsanstieg eine starke Verzögerung bis zur vollständigen Reduktion eintrat. Diese Hemmung wird für den schnellen Abfall der Reduktion bei Temperaturen unterhalb von 156°C verantwortlich gemacht. Im Gegensatz zu CO_2 soll eine Beimengung von 6 Vol% Sauerstoff sich stark beschleunigend auf die Reaktion auswirken. So wurde der Beginn der unvollständigen Reduktion bereits bei 25°C und eine vollständige Reduktion bereits bei 76°C festgestellt.

Um den Unterschied in der Reaktivität der Reduktion von PdO mit H_2 , die bereits bei Raumtemperatur stattfinden soll, und CO zu untersuchen, wurden Adsorptionsmessungen von O_2 und CO_2 auf PdO durchgeführt (McK 33). Eine Adsorption von Sauerstoff auf PdO konnte bis 218°C nicht festgestellt werden. Demgegenüber fand eine vollständig reversible Physisorption von CO_2 besonders bei niedrigen Temperaturen mit exponentiellem Abfall bis 218°C statt, was die These einer teilweisen Hemmung der Reduktion durch Anwesenheit von CO_2 unterstützte.

Auch zu dieser Frage wurden erste eigene Reduktionsversuche am Zeolithkatalysator durchgeführt. Dazu wurde ein oxidiert Katalysator unter 0,39 Vol% CO in N_2 mit 9 l/Stunde mit $5^\circ/\text{Minute}$ auf 220°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 15 Stunden belassen. Beim Aufheizvorgang konnten bereits bei 95°C die ersten Spuren von CO_2 im Ausgas über den Gasanalysator vermessen werden, die mit steigender Temperatur zunahmen und bei 170°C ein Maximum durchliefen. In Abb. 39 sind die Debye-Scherrer Aufnahmen von a), dem

Katalysator nach durchgeführter CO-Oxidation mit gleichzeitiger Anwesenheit der Pd und PdO-Reflexe, und b), nach der oben beschriebenen Reduktion mit fast vollständig verschwundenen PdO-Linien zugunsten der Pd-Reflexe zu sehen.

Wenn auch diese angegebenen Literaturdaten bzw. die eigenen Messergebnisse lediglich geringe Angaben über die Geschwindigkeit der Reduktion bei bestimmten Temperaturen zulassen, geben sie doch Hinweise dafür, dass unter Reaktionsbedingungen eine Reduktion möglich sein sollte.

Sales et al (Sal 81), die einzigen Autoren, die einen Oxidations/Reduktions Mechanismus auch für die CO-Oxidations Oszillationen annehmen, behaupten, dass ihnen der Nachweis gelungen sei, dass die Oxidation und Reduktion von Pt-Pulver mit den von ihnen bei den Oszillationen beobachteten Zeitskalen übereinstimmen. Für die Schwingungen mit Perioden von 1 Sekunde bis zu 1 Stunde wurde eine langsame Modifikation der Katalysatoroberfläche durch die Diffusion des Sauerstoffs in die ersten Schichten unter der Oberfläche verantwortlich gemacht. Die Zeitdauer bis zur 90 %igen Reduktion des Katalysators soll laut ihrer Mikrowaagenanalyse bei 215°C 13-16 Minuten, bei 154°C hingegen 43 Minuten betragen. Dazu sollte angemerkt werden, dass hier ein Pt-Pulver-Katalysator reduziert wurde, der zuvor bei 1 atm Sauerstoff für 1 Stunde bei 250°C oxidiert wurde, und der bei diesen Bedingungen laut eigener Adsorptionsisotherme einen Anteil von aufgenommener Anzahl an Sauerstoffatomen zur vorhandenen Menge an Pt-Oberflächenatomen von < 1 aufwies. Da zudem keine weitere Analyse des Katalysators hinsichtlich der Oxidbildung angegeben ist und von den Autoren selbst darauf hingewiesen wurde, dass keine Unterscheidung zwischen ad- und absorbiertem Sauerstoff mit dieser Methode möglich sei, sollte es sich hier im Wesentlichen um Oberflächen-gebundenen Sauerstoff gehandelt haben.

Nach der Zugabe von CO zur Katalysatorprobe stellten sie nach einer kurzen anfänglichen Gewichtsabnahme einen Gewichtsanstieg fest, der jedoch nicht sofort in eine Sättigung überging, sondern eine geringe Steigung bis zum Erreichen des Gleichgewichtes aufwies. Aus diesen, von ihnen als Reduktionsisotherme bezeichneten Messungen wurden die oben angegebenen Reaktionsgeschwindigkeiten abgeleitet. Die Gewichtsabnahme zu Beginn wird auf die schnelle Reaktion des CO mit dem Oberflächensauerstoff zurückgeführt. Der folgende Gewichtsanstieg soll sich aus der Überkompensation der Gewichtsabnahme, hervorgerufen durch die Reduktion, mit der gleichzeitig stattfindenden Adsorption des CO ergeben. Obwohl nach eigenen Aussagen die absolute Grössenordnung der Geschwindigkeit des Reduktionsprozesses lediglich über zahlreiche Annahmen angegeben werden kann, hätte eine Referenzkurve der Adsorption von CO auf unoxidiertem Pt die Beweisführung, dass es sich bei diesen Kurven tatsächlich um die Reduktionskinetik und nicht lediglich um die Einstellung von Adsorptionsgleichgewichten handelt, wesentlich erleichtert. Besonders für die kurzen Reduktionszeiten von 15 Minuten scheint diese Unterscheidung nur schwer zu treffen zu sein.

Prinzipiell sollte angemerkt werden, dass ein komplexer Reaktionsvorgang, wie

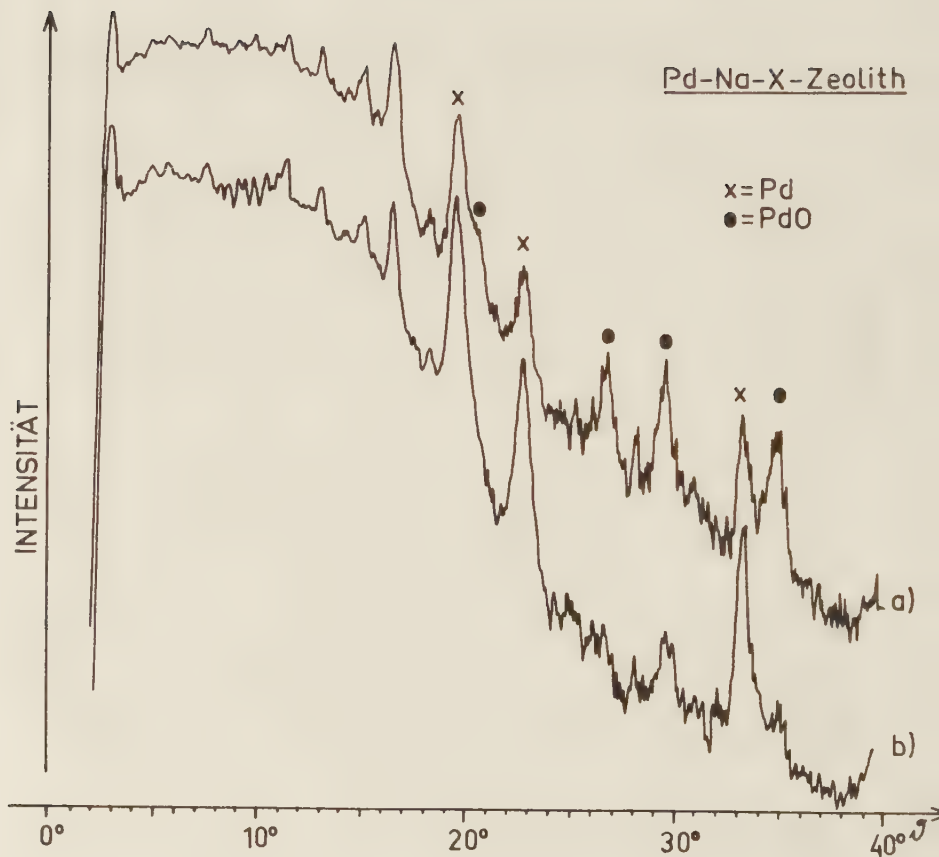


Abb. 39) Debye-Scherrer-Diagramme des Reduktionsprozesses an Katalysator A a) nach der Reaktion, b) nach 15 Std. bei 220°C und CO=0,39 Vol%

der einer zyklischen Oxidation/Reduktion sicherlich schwer über die Zerlegung in seine Teilprozesse direkt aufzuklären ist. Wird die Oxidation bzw. Reduktion, wenn auch an demselben Katalysator, als isolierte Reaktion untersucht, ist das damit erzeugte katalytische Gesamtsystem notwendigerweise ein anderes, als wenn durch eine Koadsorption beider Edukte ein komplexes Reaktionssystem gebildet wird. Eine absolute Übereinstimmung der Ergebnisse aus beiden Versuchsanordnungen kann somit gar nicht erwartet werden.

So kann aus dem bisher Gesagtem lediglich der Schluss gezogen werden, dass sowohl die Oxidation wie die Reduktion von Pd-Kristalliten unter annähernd vergleichbaren Reaktionsbedingungen, wie sie in den Oszillationen vorliegen, möglich sind, die Kinetik der Einzelprozesse jedoch evtl. wesentlich schneller abläuft durch das Zusammenwirken im katalytischen Gesamtgeschehen. Ein Hinweis dafür sollte die Beschleunigung der Reduktion von PdO bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff sein, wie sie von McKinney beobachtet wurde (McK 32). Eine Hemmung der Reaktion durch das entstandene CO_2 sollte bei Temperaturen von 130-250°C und unter ständigem Durchfluss des Eduktstromes in den eigenen Messungen zu vernachlässigen sein.

Die Gründe, die wesentlich zu der Annahme der Beteiligung von Oxidations/Reduktionsvorgängen an den Strukturbildungsprozessen bei der CO_2 -Produktion beigetragen haben, beziehen sich auf die folgenden Versuchsergebnisse:

1. Im Reaktionssystem liegen gleichzeitig oxidierende und reduzierende Komponenten, sowie eine oxidierbare und reduzierbare Metallphase vor, wie es in den Experimenten gezeigt werden konnte. Damit ist die Möglichkeit einer zur CO_2 -Produktion in Konkurrenz ablaufenden Reaktion zu PdO per se gegeben.

Wie nun in Abb. 33 dargestellt wurde, bildeten sich beim Absenken der Temperatur grosse Umsatzeinbrüche zu Beginn jeder Parameteränderung aus, wie sie auch im Verlauf der Reaktion als periodisch wiederkehrende Multistabilitäten zu finden waren. Die für diese Umsatzeinbrüche beobachteten Zeiten bis zum Zünden der Reaktion auf einen vollständigen Umsatz ergaben scheinbare Aktivierungsenergien von mindestens 315 KJ/Mol, wie sie auch von Turner in einer ähnlichen Größenordnung für die sogenannte Induktionsperiode der Oszillationen beobachtet wurde (Tur 81).

Diese Werte deuten auf Prozesse hin, die weder mit Desorptions-, Reaktions- oder Oberflächenprozessen zu vereinbaren sind, wie aus Literaturdaten hervorgeht: die Chemisorption von CO und O_2 ist in diesem Temperaturbereich nicht aktiviert, die Desorption von CO weist eine Aktivierungsenergie von 117-151 KJ/Mol, die von Sauerstoff von 180-251 KJ/Mol auf. Die Oberflächendiffusion von Sauerstoff beträgt 63 KJ/Mol und die über LH ablaufende CO-Oxidation beträgt an Pd(111)-Katalysatoren 59-104 KJ/Mol (Eng 79, Ele 81, Dav 81, Lad 81).

Eine denkbare Erklärung wäre hingegen die sicherlich über eine hohe Aktivierungsenergie ablaufende Diffusion des Sauerstoffs aus dem Inneren der PdO-Kristallite heraus, was somit auf dem niedrigen Umsatzniveau

stattfinden müsste.

Zwei weitere Hinweise sprechen ebenfalls für die Beteiligung von Redoxvorgängen an den Oszillationen:

2. Im Allgemeinen weisen die Debye-Scherrer-Aufnahmen der Katalysatoren nach der Reaktion sowohl die Reflexe von Pd als auch von PdO auf. Diese Tatsache ist zunächst nicht verwunderlich, da die Vorbehandlung der Katalysatoren über das Ausheizen bei 330°C unter geringem Durchfluss von synthetischer Luft besteht. Dieser Prozess wurde durchgeführt, um die in den Hohlräumen des Zeolithgerüsts sitzenden Wassermoleküle auszutreiben und diese für die Reaktanden zugänglich zu machen. Wie bei den systematischen Oxidationsversuchen gezeigt wurde, sind damit die Bedingungen für die Oxidbildung des Katalysators gegeben, so dass bei Start der Reaktion auf jeden Fall PdO vorgelegen haben muss. Um so erstaunlicher ist die Tatsache, dass nach der Reaktion bei mehreren Katalysatoren lediglich starke Pd-Linien ohne erkennbare Oxidreflexe vorhanden sind. Diese Erscheinungen deuten notwendig auf eine Reduktion während der Reaktion hin.

Ungewöhnlich ist dabei auch nicht, dass nur einige Proben dieses Verhalten aufweisen, da der Zeitpunkt des Abbruchs der Reaktion und damit das Oszillationsmuster in dem Moment auch die Verteilung der Metall/Metalloxydphase bestimmen sollte. Dazu wurden keine systematischen Versuche unternommen. Vergleicht man die Röntgendiagramme der Proben nach der Reaktion mit jenen nach der Standardaktivierung oxidierten Probe, so weisen diese abweichende und ganz unterschiedliche relative Verhältnisse der Pd bzw. PdO-Reflexe auf. Das wiederum kann nicht mit dem unterschiedlich langem Einsatz der Katalysatoren in der Reaktion korreliert werden, so dass eine mögliche These einer stetigen, die Oszillationen nicht beeinflussenden Reduktion keine Grundlage hat. Dieser Annahme widerspricht ausserdem die Beobachtung, dass die Reaktion sehr bald nach Zugabe des CO einsetzt. Hier muss demnach eine schnelle Reduktion der PdO-Kristallite stattfinden, da diese nicht in der CO₂-Produktion aktiv sind.

3. Alle Katalysatoren wurden ausserdem über das TEM untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Pd-Kristallite der Katalysatorproben mit grosser Pd-Teilchendichte nach der Reaktion weniger scharfe Ränder zeigen als vor der Reaktion, und damit einhergehend die kristalline Wirtsgitterstruktur angegriffen worden zu sein scheint (s. Abb. 40c und d). Ein Aufrauhen der Oberfläche wurde bereits von Ruckenstein bei der Oxidation von Pd beschrieben, und eine teilweise Zerstörung des Wirtsgitters wäre durch die zyklische Volumenänderung der Pd-Kristallite von 60% bei diesen Prozessen denkbar. Die Gitterzerstörung macht sich auch deutlich bemerkbar an einer drastischen Abnahme der N₂-Physisorptionskapazität nach dem Einsatz in der Reaktion, die bei Katalysator A von 650 auf 165 m²/g Zeolith sinkt.

Diese Erscheinung ist hingegen nicht an Katalysator B und C zu

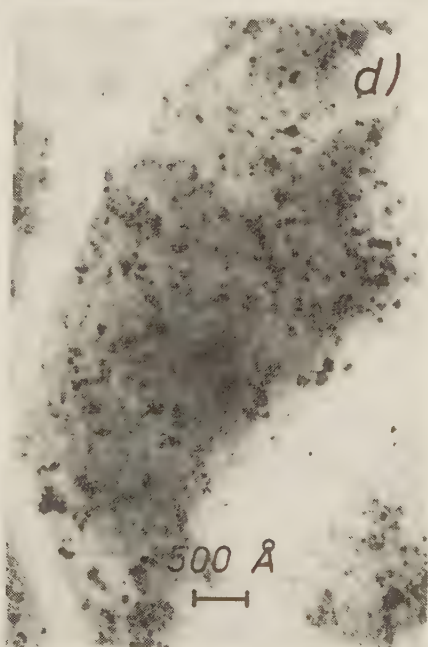
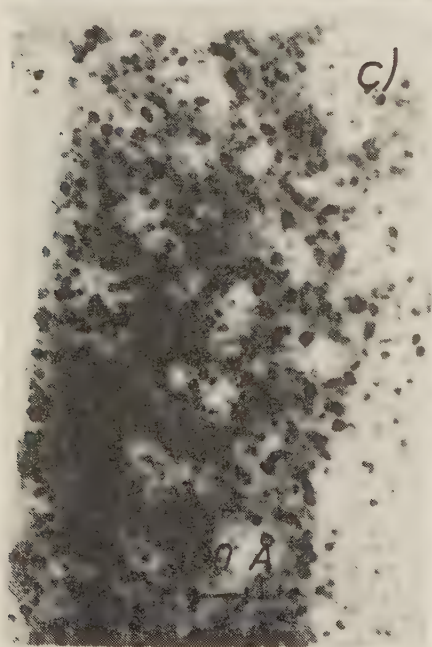
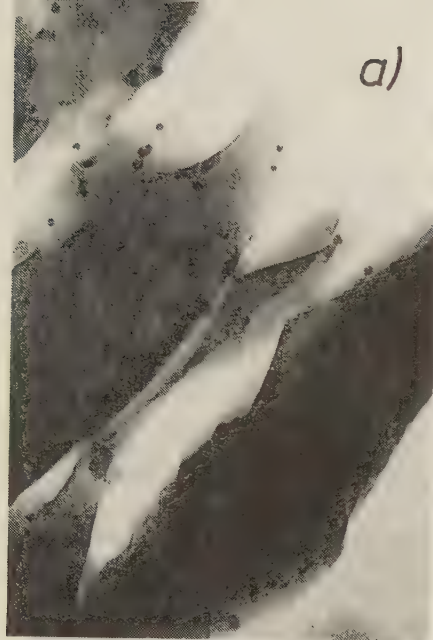


Abb. 40) TEM-Aufnahmen nach der Reaktion von
 a) Katalysator C, b) Katalysator B, c) Katalysator A
 d) Katalysator D

beobachten (Abb. 40a und b), die in der CO_2 -Produktion allerdings ebenso belastet wurden, wie die anderen Proben, da sie ebenfalls einen nahezu vollständigen Umsatz aufwiesen. An ihnen wurden jedoch lediglich kleinere Amplituden beobachtet, so dass hier die Oxidations/Reduktionszykel nur in geringerem Masse stattgefunden haben sollten. Die Bewahrung der kristallinen Wirtsstruktur ist hier auch besonders schön an Abb. 40d zu erkennen, wo die (111)-Netzebenenabstände des Zeolithen deutlich über einigen Pd-Kristalliten liegend erfasst wurden. Aus den TEM Aufnahmen kann ausserdem entnommen werden, dass eine Sinterung der Pd-Katalysatoren während der Reaktion nicht stattgefunden hat trotz teilweise wochenlanger Beanspruchung während der Oszillationen. Die leichte Teilchenvergrösserung von 10-20% ist auf die Oxidbildung zurückzuführen. Lediglich der Zeolithkatalysator D mit kleiner Pd-Teilchengrösse zeigt eine Veränderung, die auf eine Sinterung hindeutet. Hier wurden nach der Reaktion jetzt auch schwache Pd und PdO-Linien im Röntgendiagramm sichtbar.

Ein reversibler Phasenübergang zwischen einem Metall und seinem zugehörigem Oxid wurde von Riekert als plausible Erklärung für oszillierende Vorgänge angesehen (Rie 81). Er stellte dazu ein veralgemeinertes Schema auf, wonach sich die Reaktionsgeschwindigkeiten einer Bulkoxid liefernden Reaktion zu der einer sauerstoffverbrauchenden Reaktion gerade so verhalten, dass weder ein Gleichgewichtszustand für das Metall noch für das Oxid existiert.

5.2. Vorschlag und Diskussion eines Synchronisationsmechanismus

Ein vollständiges Verständnis für die Ursachen der Oszillationen kann man erst dann erlangen, wenn man Einsicht in das katalytische Gesamtsystem bekommt, d.h. wenn Vorstellungen über das Zusammenwirken aller an der Reaktion beteiligter Partner bestehen. Im vorliegenden Fall wurde ein Trägerkatalysator eingesetzt, der bei einer Schüttmenge von 50 mg eine Menge an Pd-Kristalliten in der Grössenordnung von 10^{15} enthält. Die Analyse der globalen Zustandsparameter Temperatur und Produktschwingung weist darauf hin, dass bei einem Abfall der Reaktion bis auf 5 % des Gesamtumsatzes ein simultanes Agieren von bis zu 95 % der sonst an der Reaktion beteiligten Pd-Kristallite stattfindet.

Welcher Art die Parameter sein können, die eine Synchronisation einer Vielzahl von Reaktionszentren erlauben, wurde in der Literatur heterogener Oszillationen bisher wenig spekuliert. Dabei unterscheidet fast keiner der schon früher genannten Autoren zwischen den Vorgängen an den einzelnen Metallkristalliten und den Prozessen, die zu ihrer Koordination führen. Insofern wird implizit eine ständig homogen agierende Katalysatoroberfläche vorausgesetzt. Da jedoch ein zeitliches Gleichverhalten von 10^{15} Pd-Kristalliten während der Reaktion, wie es in vielen Modellen vorausgesetzt wird, auch unter der idealisierenden Vorstellung einer identischen Teilchengrösse aller Kristallite wenig wahrscheinlich erscheint, soll hier ein anderer Erklärungsansatz angeboten werden. Zuvor werden die wenigen Äusserungen anderer Autoren zur Synchronisation und Heterogenität der katalytischen Oberfläche während der

Oszillationen beschrieben.

5.2.1 Vorstellungen anderer Autoren zur Synchronisation

Kurtanjek et al (Kur 80) geben für die Synchronisation folgende Möglichkeiten im Hinblick auf Oszillationen an Blechen an:

- a) die Wärmeleitung für Reaktionen, bei denen die Konzentrationsänderungen so gross sind, dass sie Temperaturänderungen des Katalysators bewirken
- b) Änderungen in der Gasphasenkonzentration
- c) die Ausbreitung von elektrischen Ladungsänderungen, induziert durch Änderungen der Oberflächenzustände
- d) die Oberflächendiffusion der verschiedenen Spezies
- e) autokatalytische Reaktionsmechanismen, die eine schnelle Ausbreitung von lokalen Störungen bewirken

Für die von ihnen untersuchte Oxidation von Wasserstoff an Ni-Katalysatoren wird die Synchronisation über die Oberflächentemperatur für kleine Strömungen und hohe Temperaturen angenommen, wo der Wärmeabtransport nicht gross genug ist, um die Oberfläche isotherm zu halten. Der Effekt sind sehr gleichmässige Oszillationen. Dieser synchronisierende Einfluss sollte auch bei nahezu isothermen Oszillationen mit Temperaturänderungen der Oberfläche von nur wenigen Graden die Ursache fuer die sehr gleichmässigen Schwingungen sein.

Kohärente Oszillationen, die nahezu die gesamte katalytische Oberfläche miteinbeziehen, sollen in dem Moment möglich sein, wo die Ausbreitungsgeschwindigkeit einer lokalen Anregung gross genug ist, um das gesamte System in einer Zeit zu überstreichen, die kürzer ist, als die Periode der Oszillationen. Bei niedrigen Temperaturen und kleinen Strömungsgeschwindigkeiten soll die Sauerstoffkonzentration als autokatalytische Variable die schnelle Kommunikation über die Gasphase übernehmen, wenn die Amplitude der Änderung der Sauerstoffkonzentration gross genug ist.

Bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten des Gasmediums sollen die Konzentrationsfluktuationen sehr klein werden, und die Koordination durch autokatalytische Spezies auf der Oberfläche stattfinden. Aperiodische Oszillationsmuster, die denen der hier beschriebenen strukturierten Sägezahnmuster mit Selbstähnlichkeit im Groben nahe kommen, sollen durch eine ungenügende Synchronisation zwischen mehreren aktiven Zentren auf der Oberfläche auftreten.

Dass die Oberfläche dabei trotz verschiedener Synchronisationsmechanismen inhomogen agiert, wurde aus der Beobachtung geschlossen, dass entweder Oszillationen in der Kontaktpotentialdifferenz (KPD) bei gleichzeitigem Verschwinden von Oszillationen im Umsatz auftraten, oder umgekehrt, die lokalen KPD-Oszillationen verschwanden, während Umsatzoszillationen gemessen

wurden. D.h. die Oszillationen können in einigen Fällen in Bereichen der Oberfläche aufgetreten sein, die mit der experimentellen Anordnung nicht erfasst wurden (die Kelvin-Sonde bedeckte lediglich 0,1% der Katalysatoroberfläche). Eine theoretische Arbeit über die Kommunikation und Synchronisation auf isothermen Oberflächen weist ebenfalls auf diese Heterogenität der Katalysatoren hin (She 81).

In einer Modelldiskussion von Jensen und Ray (Jen 80) über Zünd- und Löschvorgänge sowie harmonischen und chaotischen Oszillationen an Drähten, wird auch von einer Kommunikation über die Temperatur ausgegangen. Dabei sollen die katalytisch aktiven Drähte eine raue Oberfläche besitzen, die durch unterschiedlich lange Stöpsel simuliert werden. Jeder dieser Stöpsel kann für sich oszillieren, wobei für jeden Kristallit eine Wärme- und Massebilanz berechnet wird. Die Temperaturänderungen des gesamten Drahtes werden über das Integral über alle Teilchen und deren vom Radius abhängenden Temperaturänderungen erhalten. Die Wärmeübertragung zwischen Bulk und Stöpsel findet dabei über die Grundfläche der Stöpsel statt. Die Art der Synchronisation wird in Abhängigkeit von unterschiedlichen Anfangsbedingungen der Stöpsel und verschiedenen Wechselwirkungen zwischen diesen untersucht.

Langzeitperioden bis zu einer Stunde, wie sie besonders bei der Wasserstoffoxidation auftreten, konnten mit diesem Modell nicht gefunden werden, während die Flackeroszillationen der Butanoxidation ihren theoretischen Berechnungen sehr ähnlich sein sollen.

Ein abgewandeltes Modell (Jen 82) wird von ihnen für die Oszillationen an Trägerkatalysatoren vorgeschlagen. Hier wird das dynamische Verhalten jedes individuellen Kristallits mit Diffusions- und Wärmetransportprozessen im gesamten Katalysatorpellet kombiniert. Dabei agiert wiederum jeder Kristallit in Abhängigkeit von seiner Gestalt, der lokalen Temperatur und Gasphasenzusammensetzung, d.h. es wird von inhomogenen Temperatur- und Gasphasenkonzentrationen im gesamten Katalysatorkorn wegen Diffusionsbegrenzungen im porösen Träger ausgegangen. Es wird die Vermutung geäußert, dass die beobachteten Makrooszillationen evtl. nur scheinbar chaotisch sind, da sie durch eine Überlagerung vieler periodischer Schwingungen erzeugt werden.

Das Auftreten mehrfach stationärer Zustände wird in Abhängigkeit von Wärmetransportkoeffizienten und Massetransportwiderständen diskutiert. Als Einflüsse auf den Oszillationsbereich werden die Exothermizität der Reaktion, die Kristallitgröße, die Metallbeladung des Katalysators sowie die Gasphasenkonzentration untersucht.

Die Autoren weisen darauf hin, dass bei Existenz eines internen Konzentrationsgradienten zwei Reaktionszonen bzw. eine wandernde Gasphasenkonzentrationswelle im Pellet auftreten kann. Genau diese Beobachtung wird von ihnen jedoch nicht weiter ausgeführt, und taucht auch nicht in ihren Modellrechnungen auf.

Die von ihnen erhaltenen Ergebnisse wurden mit den experimentellen Daten von Keil und Wicke bei der CO-Oxidation an Pt-Trägerkatalysatoren verglichen und eine gute Übereinstimmung festgestellt. Auch in ihren Simulationen wurden

lediglich Erwärmungen der Pellettemperatur von 2°C festgestellt, was in ihren Augen jedoch nicht als isotherme Reaktion angesehen werden kann, da die Einkristallite während der Reaktion bis über ihre Schmelzpunkttemperatur erwärmt werden können.

Turner et al (Tur 81) vermuten für die von ihnen an Pd- und Ir-Drähten gefundenen Oszillationen der CO-Oxidation als verantwortliche Kopplungskomponente die Wärmeleitfähigkeit entlang des Katalysators, die die verschiedenen makroskopischen Regionen auf der Oberfläche in Phase halten soll. Für die bereits erwähnten, auch von ihnen untersuchten Oszillationen an Pt-Trägerkatalysatoren werden dazu keine Angaben gemacht. Dieser Synchronisationsparameter fehlt ebenso in ihrer Modellentwicklung für alle drei Katalysatoren (Sal 82). Hier wird ein System, bestehend aus drei Differentialgleichungen berechnet, das, unter Anwendung des LH-Mechanismusses eine alternierende Oxidations/Reduktion des Katalysators einbezieht. Die Kinetik der Oszillation wurde simuliert durch die zeitliche Entwicklung dreier Grössen, der partiellen Bedeckung der Oberfläche mit chemisorbiertem Sauerstoff und CO, sowie des durch Oxidbildung blockierten Anteils der aktiven Katalysatorstellen.

Haberditzl et al (Hab 84) geben ebenfalls die Wärmeleitung als verantwortliche Komponente für die Synchronisation der Einkristallite bei der oszillierenden Methanoloxidation an amorphen Pd-Trägerkatalysatoren an. Erste theoretische Berechnungen, in denen die Kopplung mehrerer, nicht immer in Phase schwingender Kristallite untersucht wurde, lieferten bereits gute Ergebnisse (Schu 83).

Mit diesen Anmerkungen sollte deutlich gemacht werden, dass

1. die meisten Autoren die Frage einer Synchronisation der grossen Menge der in der Reaktion aktiven Teilchen, wie sie nicht nur an Trägerkatalysatoren, sondern ebenso an Blechen und Drähten zu finden sind, gar nicht diskutieren (s. auch Kap.2),
2. wenn von Synchronisation gesprochen wird, diese oft so verstanden wird, dass die verschiedenen oszillierenden Zentren dadurch in Phase gehalten und somit wiederum homogen agierende Katalysatoren erzeugt werden (s. Kurtanek, Turner, Jensen und Ray),
3. wenn ein Synchronisationsprozess angenommen wird, der eine heterogen arbeitende Oberfläche beinhaltet, dieser nicht beschrieben wird. Folglich kann lediglich zwischen einer vollständigen Synchronisation, die periodische Oszillationen erzeugt, und ungenügender Synchronisation unterschieden werden, die chaotische Makrostrukturen ergibt (s. Jensen und Ray bzw. Kurtanek).

5.2.2 Vorstellung eines Vorschlages zum Synchronisationsmechanismus

In der hier vorgestellten Arbeit wurden hauptsächlich sehr komplexe Oszillationsmuster mit Selbstähnlichkeit beobachtet, die zwar keine strenge Periodizität im Sinne einer Fourieranalyse durch eine geringe Anzahl an Frequenzen aufweisen, auf keinen Fall jedoch als chaotisch anzusehen sind.

Ähnliche Muster von strukturierten Sägezahnoszillationen, die allerdings keine Selbstähnlichkeit aufweisen, wurden von Liao und Wulf an Pt-Trägerkatalysatoren auf Al_2O_3 (Lia 82), von Beusch et al ebenfalls an einem Einzelkorn eines Pt-Trägerkatalysators (Beu 72), von Rathousky et al an einem Pd imprägniertem Trägerkatalysator (Rat 80) für die CO-Oxidation, und von Kurtanek et al an einem Ni-Draht für die Wasserstoffoszillation gefunden (Kur 80) (s. Anhang).

Von keinem dieser Autoren wird ein Vorschlag für eine mechanistische Diskussion unterbreitet, sieht man von der erwähnten Bemerkung von Kurtanek ab, dass die Ursache in einer ungenügenden Kopplung zu suchen sei. Bei Beusch scheint dieses Muster ausserdem nur einmal aufgetreten zu sein, da er sehr stark abweichende Oszillationen unter denselben Reaktionsbedingungen bei Verwendung verschiedener Katalysatorkörner beklagt.

Liao und Wulf verzichten vollständig auf eine Interpretation, da ihrer Meinung nach die experimentelle Verifikation bisher kaum gelungen sei, und vermuten lediglich Speichereigenschaften für CO und CO_2 als Hauptursachen für die Oszillation. Rathousky et al schreiben, dass es ihnen bisher nicht gelungen sei, das chaotische Verhalten zu modellieren.

Möglicherweise kann man die experimentellen Ergebnisse eher erklären, wenn die Vorstellung einer homogen agierenden Katalysatorschüttung aufgegeben wird. Dementsprechend soll hier ein Modell über eine oder mehrere sich räumlich ausbreitende Synchronisationswellen vorgeschlagen werden. Dazu muss zunächst erwogen werden, welcher Art diese Welle sein kann.

Für die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Reaktion scheint die Koordination der einzelnen Kristallite weniger über die Temperatur, als vielmehr über die Gasphase zu verlaufen. Wie schon von vielen Autoren in Arbeiten zur CO-Oxidation berichtet wurde, so konnten auch hier globale Temperaturerhöhungen des Katalysators während der Oszillationen von lediglich wenigen Graden beobachtet werden, wie es auch aus den Temperaturoszillationen in Abb. 11 zu ersehen ist. Wie schon erwähnt, können nach Berechnungen von Ruckenstein und Petty trotzdem starke Erhitzungen an den einzelnen Metallkristalliten entstehen, deren Ursache jedoch gerade in dem geringen Wärmeabtransport durch Konvektion und Wärmestrahlung begründet ist. Insofern sollte diese nicht als Grund für eine Kopplung benachbarter Kristallite in Frage kommen.

Wenn die Wärmeleitung die Hauptursache für die Synchronisation der verschiedenen Pd-Kristallite wäre, sollte sich bei veränderter Lage der Katalysatorschüttung ein Einfluss auf das Oszillationsmuster bzw. die Amplituden ergeben. Obwohl durch die Anordnung des Reaktors keine definierte Schüttgeometrie einzustellen war, diese somit von Versuch zu Versuch leicht verändert gewesen sein sollte, war ein derartiger Einfluss nicht zu erkennen. Auch bei vorsätzlicher Teilung des Katalysatorbettes in zwei räumlich getrennte Haufen wurden erneut die bekannten Oszillationsformen mit Amplituden - wie bei Versuchen ohne diese Manipulationen - gefunden.

Ebenso bewirkte die Entfernung des Silbertellers, der gegenüber der

Zeolithmatrix ein wesentlich besserer Wärmeleiter ist, keine Änderung der Oszillationen. Der Katalysator lag bei diesem Versuch auf einer in den Reaktor eingelassenen Glasfritte. Danach wurde lediglich das stets bei Reaktionsbeginn festgestellte transiente Verhalten von ca. 15 Minuten beobachtet. Eine gewisse Beteiligung der Wärmeleitung an der Synchronisation kann natürlich trotzdem nicht ausgeschlossen werden.

Es ist jedoch anzunehmen, dass im Vergleich zur Wärmeleitung die Diffusion der Reaktionskomponenten in der Gasphase der geeignetere Vorgang ist, der eine Koordination der verschiedenen Spezies bewirken könnte. Eine grobe Abschätzung zeigt, dass die Querdiffusion so schnell ist, dass ein CO-Molekül innerhalb der Zeitdauer t , in der die Katalysatorschicht durchströmt wird, alle Punkte auf der Oberfläche erreichen kann: bei einer Lineargeschwindigkeit von 0,32 Sek/cm und $t = 3,2 \times 10^{-3}$ Sekunde für eine 0,01 cm dicke Katalysatorschicht ergibt sich für die Wurzel aus dem mittleren Verschiebungsquadrat bei einem Diffusionskoeffizienten von $0,14 \text{ cm}^2/\text{Sek.}$ ein Wert von 0,95 cm. Dies entspricht ungefähr dem Durchmesser der Katalysatorschicht.

Die Randbedingungen für den Synchronisationsprozess sind durch die experimentellen Gegebenheiten in folgenden Punkten bestimmt:

1. durch die Verwendung einer Zeolithmatrix bei der Synthese des Katalysators konnte zwar eine enge Teilchengrößenverteilung von im Mittel 100 bzw. 40 Å grossen Pd-Kristalliten erzeugt, die Existenz von abweichenden Teilchengrößen jedoch nicht vermieden werden.
2. die Verteilung der Pd-Kristallite im Träger ist im Mittel homogen, muss allerdings anhand von TEM bzw. Elektronenbeugungsaufnahmen als zufällig angesehen werden. Damit ist eine lokale Anhäufung mehrerer Pd-Kristallite mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit immer vorhanden.
3. Elektronenbeugungsaufnahmen sagen weiterhin aus, dass die einzelnen Pd-Teilchen aus Einkristallen bestehen und sich somit ein Phasenumschlag zum PdO auch in Anbetracht ihrer Grösse näherungsweise als eine ja/nein-Entscheidung darstellen sollte.

Wie oben beschrieben besteht nun für jedes dieser Teilchen die Situation, dass an ihnen eine Konkurrenzreaktion zwischen der Oberflächenreaktion zu CO_2 und der Einlagerung von Sauerstoff in den Bulk stattfindet. Je nachdem, ob nun ein einzelner Kristallit zufällig eine grossere Belegung mit Reaktanden und damit einen höheren Umsatz erfährt als seine Nachbarkristallite, oder ob es durch eine geringere Teilchengrösse eher in der Lage ist, einen Phasenumschlag zu vollziehen, werden bestimmte Kristallite als erste für eine weitere Reaktion ausfallen.

Dieses Ereignis wird sich solange nicht am CO_2 -Umsatz bemerkbar machen, bis dieser Vorgang zum auslösendem Moment für den Phasenumschlag weiterer Kristallite wird. Das kann dadurch geschehen, dass an dem zuerst ausgefallenen Teilchen bis zu seiner Reduktion kein weiterer Verbrauch an CO stattfinden kann, und sich für diese Zeit ein lokales Überangebot dieser Komponente an benachbarten Pd-Kristalliten aufbaut.

Befinden sich nun in unmittelbarer Nachbarschaft weitere Kristallite kurz vor

einem Phasenumschlag, kann die Abreaktion jener Überschussmenge an CO aufgrund der damit verbundenen Wärmeproduktion - und der somit leichteren Oxidierbarkeit - ihnen gerade zum Überschreiten des kritischen Wertes an Bulkoxid gereichen. Damit ist die Situation hergestellt, dass nahezu gleichzeitig mehrere Kristallite für eine CO_2 -Produktion ausfallen, was jetzt als Umsatzrückgang verzeichnet wird.

Bleibt man der Einfachheit halber in einem zweidimensionalen Modell für die Katalysatoroberfläche, dann wird sich die an dieser kritischen Pd-Kristallitdichte nicht umgesetzte Menge an CO über eine radiale Welle in die Nachbarschaft ausbreiten. Dabei nimmt ihre Konzentration mit steigendem Umfang ab. Trifft sie während ihrer Ausbreitung auf ein Pd-Kristallit, der sich wiederum nahe seines Phasenüberganges befindet, so kann dieses bei noch ausreichender Konzentration der Wellenfront ebenfalls zu einem Umsatzausfall angeregt werden.

Sollte die Wellenfront bei ihrer Ausbreitung erneut auf eine Verdichtung an Pd-Kristalliten treffen, so kann sich daraus eine gerichtete Bewegung ergeben. Ist dieses jedoch nicht der Fall, so kommt es zu einem schnellen Auslaufen der Welle durch eine weitere Abnahme der Konzentration der Wellenfront.

Nach einer gewissen Zeitverzögerung setzt nun nachfolgend die Reduktion der PdO-Kristallite durch das neu adsorbierte CO ein, und derselbe Vorgang beginnt von neuem.

An den von den Ausläufern der Welle gestreiften Kristalliten, die dadurch noch nicht zu einem Phasenübergang angeregt werden konnten, erhöht sich jedoch nach mehrfachem Passieren der Welle die Wahrscheinlichkeit eines solchen Vorganges.

In Abb. 41 soll der Verlauf einer Oxidationswelle schematisch für zwei verschiedene CO-Konzentrationen im Eduktstrom angedeutet werden. Bei der niedrigen CO-Konzentration bewirkt der kollektive Ausfall vier zufällig besonders dicht benachbarter Kristallite die Aussendung einer CO-Konzentrationswelle. Sie verdünnt sich mit ihrer Ausbreitung so stark, dass innerhalb des Radius mit einer noch zum Phasenübergang anregenden CO-Menge lediglich ein oder zwei einzeln liegende Teilchen erfasst werden. Da diese nur einen geringen Überschuss an CO produzieren, können von ihnen weiter entfernt liegende Teilchen nicht mehr zum Ausfall stimuliert werden. Ebenso geht es anderen isoliert ausgefallen Pd-Kristalliten. Die Welle verebbt, und der Umsatzausfall nimmt durch die in derselben Reihenfolge stattfindende Reduktion wieder ab.

Wird nun die äussere CO-Zufuhr erhöht, verbleibt nach Ausfall desselben Zentrums ein grösserer lokaler CO-Überschuss bestehen, der sich auf Grund der, vom Konzentrationsgradienten abhängenden Diffusionsgeschwindigkeit in derselben Zeiteinheit über eine grössere Fläche ausdehnen kann, bis er die für die umliegenden Teilchen nicht mehr ausreichende Konzentration erreicht.

Insgesamt resultiert bei steigender Vorgabe an CO eine Zunahme der Amplitude der Oszillationen, so, wie es im Experiment beobachtet wurde.

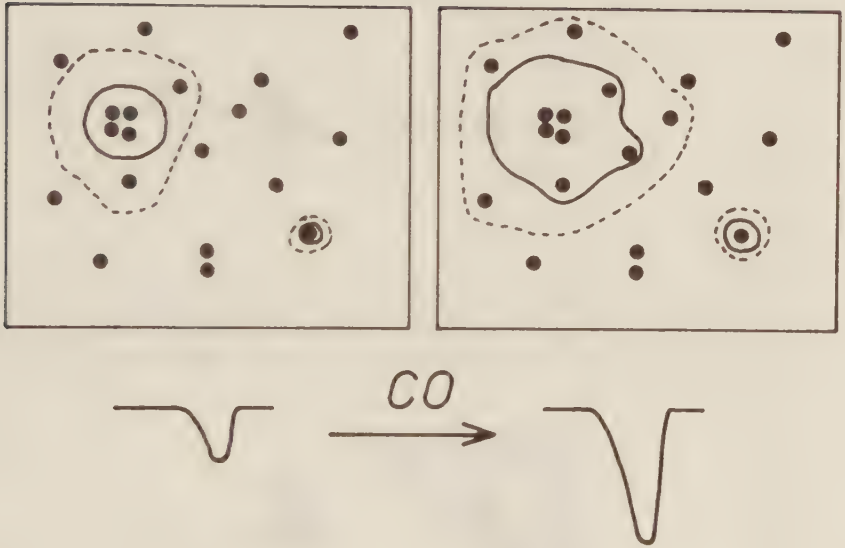


Abb. 41) Schematische Darstellung einer sich ausbreitenden CO-Konzentrationswelle für zwei verschiedene Ausgangskonzentrationen im Eduktstrom

Im Weiteren soll über die Beschreibung eines Oberflächenspiels dargestellt werden, wie man sich die Ausbildung eines Oszillationsmusters mit Fraktalstruktur über die zyklisch ablaufenden Oxidations- und Reduktionsprozesse an den verschiedenen Pd-Kristalliten vorstellen kann.

Nach einer von Dress geäußerten Idee kann eine Spielregel aufgestellt werden, die die nach jedem Zeitschritt vorhandene Menge an ausgefallenen Pd-Teilchen wiedergibt (s. Abb. 42). In dem Spiel werden die ausgefallenen Kristallite als schwarze Kästchen gezeichnet, wobei ein Kästchen auch für eine Vielzahl von Metallteilchen stehen kann. Die Spielregel verläuft folgendermassen:

- ein schwarzes Kästchen erzeugt im nächsten Schritt ein weiteres und bleibt selbst erhalten, wenn das unterliegende Kästchen im ersten Zeitschritt frei war



- existieren mindestens zwei benachbarte schwarze Kästchen, so werden diese im nächsten Schritt freigesetzt unter Erzeugung eines angrenzenden ausgefallenen Kästchens. Das erste Kästchen bleibt dabei wiederum erhalten, solange das untere Kästchen des ersten Teilschrittes das erste schwarze war



- das allererste Kästchen bleibt immer erhalten.

Wird jetzt ein Spielbrett mit 16 Zeilen und einer begrenzten Anzahl an Spalten vorgegeben, so ergibt sich das in Abb. 42 dargestellte Bild. Dabei bedeutet der Übergang von einer Spalte zur nächsten jeweils ein Zeitschritt. Die Summe N der pro Zeile schwarzen Kästchen ergibt die in jedem Schritt ausgefallene Anzahl an Pd-Kristalliten. Im unteren Teil des Bildes sind diese als Zeitserie dargestellt und ergeben ein fraktales Muster.

Diese Spielvorschrift mit Nachbarschaftskopplungen sollte als ein notwendigerweise idealisierendes Hilfsmittel gewertet werden, über das ein erstes

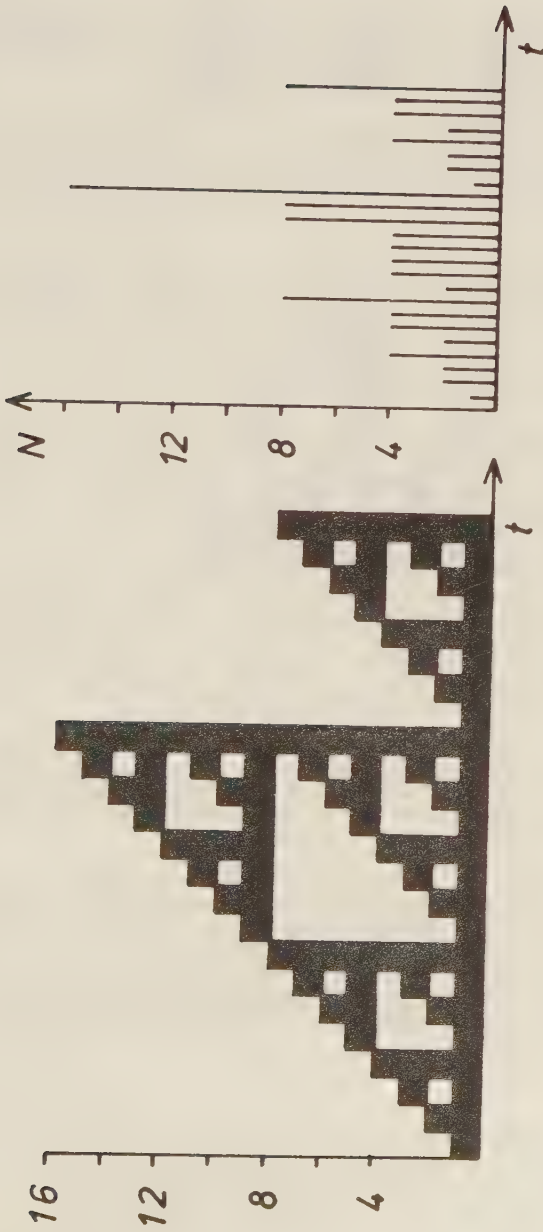


Abb. 42) Darstellung einer Spielvorschrift zur Erzeugung eines fraktalen Musters mit willkürlicher Randbegrenzung
a) Spielverlauf b) Zeitserie

Verständnis der im Experiment beobachteten komplexen Strukturen erleichtert werden kann. Für eine realistischere Beschreibung, bzw. um dieses Spiel besser an die Vorstellung einer sich ausbreitenden Konzentrationswelle anzupassen, sollten einige Modifikationen in Betracht gezogen werden.

So ergibt sich im Spiel die maximale Anzahl an ausgefallenen Kästchen, die mit ausgefallenen Kristalliten übersetzt wurden, aus der willkürlichen Begrenzung der Spalten. Darüberhinaus bewirkt bereits ein Teilchen, was zudem ständig im nichtreaktiven Zustand vorliegt, den Phasenübergang der angrenzenden Kristallite.

Letzteres sollte dahingehend geändert werden, dass dieses Kästchen einen unbestimmten Kristallit aus der durch eine dichte Nachbarschaft ausgezeichneten Anhäufung von Pd-Teilchen symbolisiert, welches im nächsten Schritt alle zum Ausfall bringt. In der Spielregel soll dieses Teilchen als das Zentrum oder die Zone erster Ordnung bezeichnet werden. D.h. das in der ursprünglichen Spielregel immer existente erste Teilchen wird jetzt als ein beliebiges im Kristallitverband interpretiert.

Die Vorstellung, dass die Konzentration der Wellenfront mit wachsendem Radius abnimmt, und damit immer weniger bzw. keine weiteren Teilchen zum Phasenübergang angeregt werden, sollte durch eine Abnahme des Nachbarschaftseffektes berücksichtigt werden. D.h. mit jedem Schritt wird die neu erzeugte Menge schwarzer Kästchen weniger.

Insgesamt sollte dieses Modell nicht als eine eindimensionale Beschreibung der Ausbreitung der Konzentrationswelle und damit einhergehend des Teilchenausfalls gedeutet werden. Vielmehr soll analog des in Abb. 43 angedeuteten Schemas eine Spalte unterteilt werden in Zonen ansteigender Ordnung, die die Entfernung vom pulsgebenden Zentrum darstellen. Die Höhe dieser Zonen gibt wiederum nur die maximal mögliche Anzahl der ausgefallenen Teilchen wieder, die der dort herrschenden Konzentration entspricht.

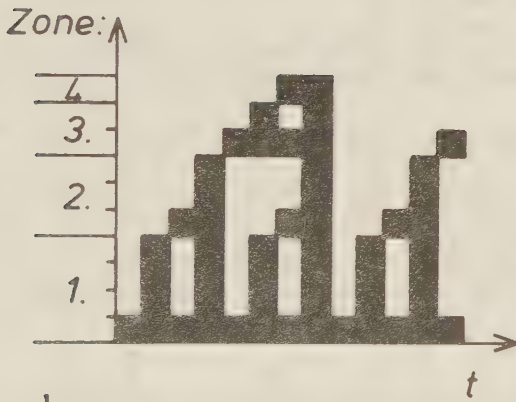
In Korrelation zu Abb. 43 steht Abb. 44, wo für jede Spalte des Spiels in der ersten Periode die Situation auf eine Katalysatoroberfläche übertragen wurde. Die unausgefüllten Punkte sollen aktive, die schwarzen ausgefüllten die ausgefallenen Pd-Kristallite andeuten. Um das taktgebende Zentrum sind dabei im ersten Bild die verschiedenen Zonen eingezeichnet.

Das Spiel startet nun zunächst mit dem Ausfall eines einzelnen Teilchens im Zentrum, welches im nächsten Schritt alle weiteren zugehörigen Kristallite "vergiftet". Im dritten Schritt sind im Zentrum alle bis auf eins wieder reduziert. Dieses kann jetzt jedoch ein weiteres Teilchen in der Zone 2. Ordnung mitziehen, welches bereits beim Gesamtausfall des Zentrums einen, jedoch nicht ausreichenden CO-Anteil zu spüren bekommen hatte. Beim erneuten Ausfall des Zentrums können aus demselben Grund jetzt weitere oxidiert werden.

a)



b)



c)

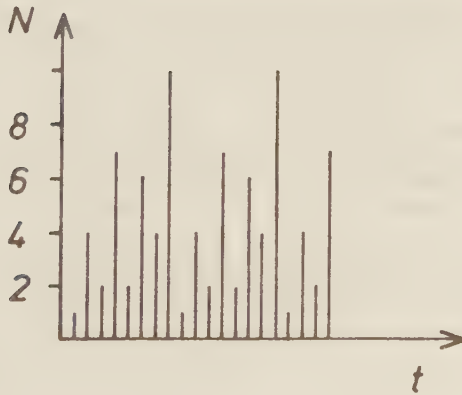


Abb. 43) Darstellung einer zu Abb.42 abgewandelten Spielvorschrift
mit selbsterzeugter Randbegrenzung
a) Spielregel für die Zone n -ter Ordnung
b) Spielverlauf c) Zeitserie

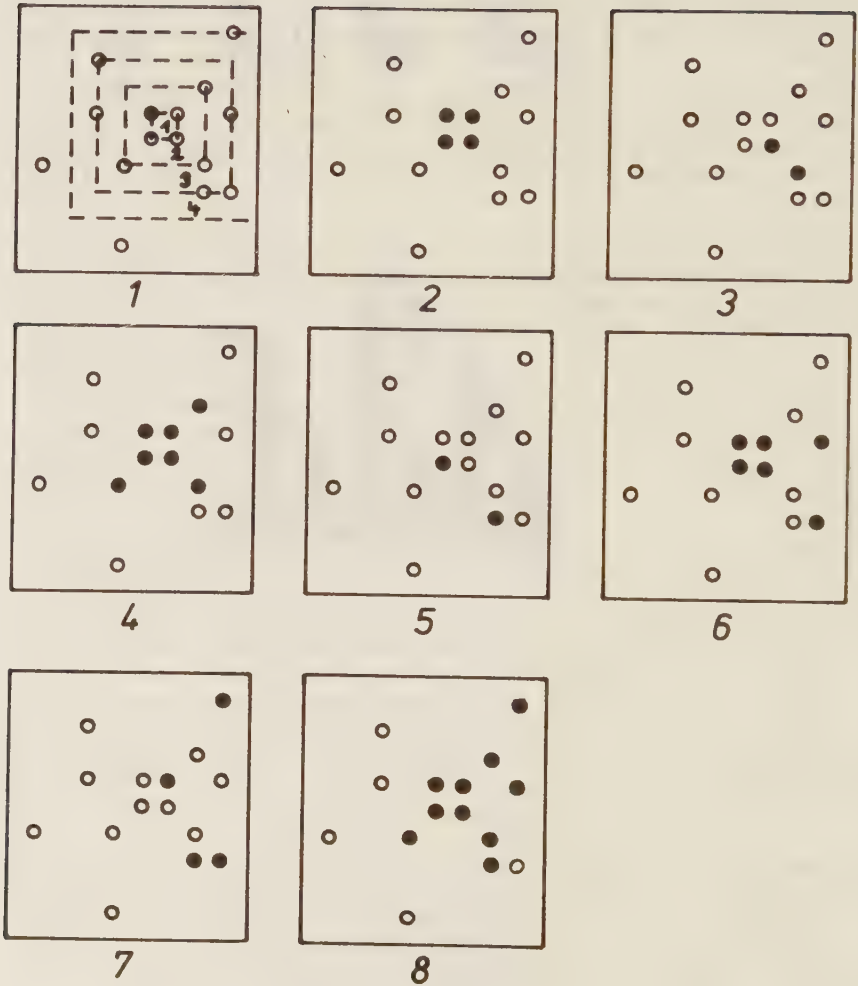


Abb 44) Übertragung der in Abb.43 dargestellten Spielregel auf eine Katalysatoroberfläche für eine fraktale Periode

Damit hat sich nun ein grösserer Ausschnitt auf der Oberfläche synchronisiert. Die Spielregel soll jetzt derart weiterlaufen, dass diese aneinander angrenzenden Kristallite durch den lokalen hohen CO-Partialdruck alle gleichzeitig reduziert werden, wie es auch in Abb. 44 zu sehen ist.

Das durch den Ausfall entstandene überschüssige CO soll mit Anwachsen der synchronisierten Fläche verstärkt in das Ausgas abgeführt werden und den, analog zu einem CO₂-Ausfall gemessenen CO-Peak ergeben, so dass trotz eines grossen lokalen Überschusses immer weniger Nachbarschaftskristallite in den Einzugsbereich der CO-Welle kommen.

Durch diesen Mechanismus bleibt, je nach angebotener CO-Konzentration die Wellenfront ab einer kritischen, gleichzeitig ausgefallenen Fläche stehen, und beginnt sich nach vollständiger Reduktion aller beteiligten Kristallite erneut aus dem Inneren heraus auszubreiten.

In dieser chemischen Interpretation stecken somit folgende Annahmen:

- a) das fraktale Oszillationsmuster entspricht einer pulsierenden Menge an Pd-Kristalliten, die gleichzeitig einen Phasenübergang zum PdO vornehmen.
- b) Hervorgerufen wird dieser Vorgang durch eine CO-Konzentrationswelle, deren Zentrum aus einer zufälligen Anhäufung an Kristalliten besteht, die durch eine geringe Nachbarschaft zueinander sehr leicht durch den Ausfall eines einzelnen von ihnen zu einem kollektiven Übergang angeregt werden können.
- c) In diesem Zentrum verbleibt nach jeder Reduktion immer irgendein Teilchen in dem Zustand, dass es erneut die kollektive Oxidation anregen kann. Das wird durch das in jedem Zeitschritt vorhandene Einzelkästchen in der Zone 1. Ordnung dargestellt.
- d) Die Konzentration der durch das Zentrum ausgelösten Wellenfront nimmt mit wachsendem Radius ab, wodurch die Summe der Teilchen mit steigender geometrischer Ordnung kleiner wird.
- e) Aneinander angrenzende, ausgefallene Pd-Teilchen werden in einem Teilschritt reduziert.
- f) Mit steigender Anzahl synchron ausgefallener Kristallite erfolgt die vermehrte Abgabe an CO ins Ausgas und damit der Stillstand der Konzentrationswelle.

In diesem Spiel können nun die Änderungen der äusseren Parameter im Experiment durch eine entsprechende Abwandlung der Spielregeln einbezogen werden. So kann z.B. die Zunahme der CO-Konzentration durch eine, in jeder Zone grössere Summe ausgefallener Teilchen übersetzt werden. D.h. das in Abb. 44 1) ausgefallene Teilchen im Zentrum vergiftet nicht nur seine drei nächsten Nachbarn, sondern gleichzeitig auch noch zwei zusätzliche in weiterer Umgebung, diese wiederum regen nicht nur drei sondern insgesamt fünf Teilchen im nächsten Schritt an, usw..

Spielt man das Spiel mit dieser neuen Vorschrift durch, so ergibt sich ausser

einem Anwachsen der Amplituden auch die Verlängerung der Periode, so, wie es auch im Experiment beobachtet werden konnte. (s. Abb. 46a, vergl. Abb. 12).

Eine mathematische Simulation der Oberflächenprozesse wird wesentlich aufwendiger sein, als das Durchspielen der hier vorgestellten Oberflächenspiele. Dort müsste die Ausbreitung der Konzentrationswelle in Abhängigkeit vom Ort, ihre Veränderung durch die Reduktion des Zentrums oder ihre Richtungsänderung durch weitere ausgefallene Kristallite, der Speicherzustand jedes einzelnen Kristalliten in Abhängigkeit von der Häufigkeit und Konzentration der sie erreichten CO-Welle, sowie der Nachbarschaftseffekt berücksichtigt werden.

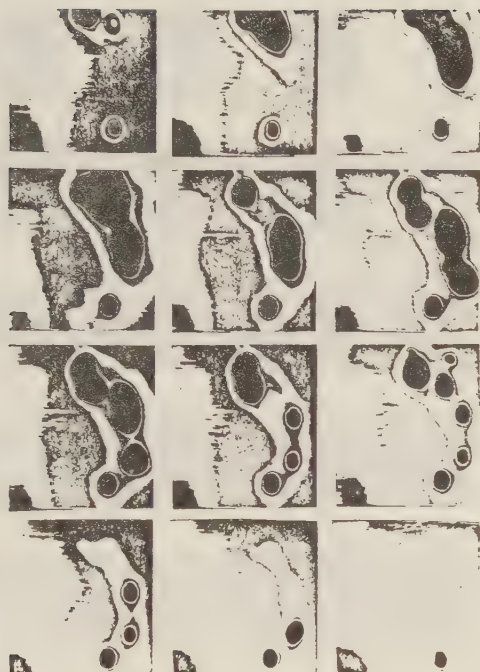
Aus diesem Grund erscheint eine Simulation dieser Vorgänge durch die Änderung der Spielregeln der zunächst gangbarere Weg zu sein, der in einer weiteren Promotionsarbeit bereits überprüft wird.

Dass die Vorstellung einer inhomogen agierenden Katalysatoroberfläche und deren lokaler Synchronisation über Konzentrationswellen eine durchaus realistische Annahme ist, zeigen neuere Untersuchungen an ähnlichen Systemen: In der bereits erwähnten, von Imbuhl an Pt(111)-Einkristallen durchgeführten CO-Oxidation unter UHV-Bedingungen konnten über Video-LEED sich wellenförmig ausbreitende Phasenübergänge nachgewiesen werden (Imb 84, Cox 84). Die Reaktion startete dabei immer an Randflächen der Einkristalle, lief über den Katalysator und startete erneut von ähnlichen Stellen aus. Diese Wellen werden über die, durch die Reaktion entstehenden Konzentrationsgradienten der Reaktionspartner erklärt.

Bei der oszillierenden Oxidation von Wasserstoff an Pt-Bleichen wurde von Schmitz eine ähnliche Beobachtung gemacht (Schm 83). Hier wurde mittels einer infrarot-aktiven Optik die Wärmestrahlung auf der Oberfläche direkt mit Video gefilmt. Dabei konnten gebietsweise Oszillationen festgestellt werden, die über eine wellenförmige Ausbreitung zeitweilig die gesamte, im Fenster sichtbare Oberfläche miteinbezogen. Die simultan gemessene H_2O -Konzentration zeigte dabei regelmässige, einfache Schwingungen mit Perioden von 6-7 Minuten. An Pt-Trägerkatalysatoren wurden sogar nebeneinander existierende, stationäre Bereiche, d.h. zeitunabhängig ablaufende Reaktionen, und oszillierende Zonen, die sich wellenförmig ausbreiteten und wieder zusammenzogen, festgestellt.

Da über dieses Verfahren erstmalig die Oberflächenreaktion während der Oszillation räumlich beobachtet wurde, und die dabei von Schmitz aufgenommen Bilder ausserdem sehr schön den eigenen Reaktionsvorschlag unterstützen, sind sie in Abb. 45 wiedergegeben. In 45a ist die Oszillation an einer Pt-Folie, in 45b an dem Pt/SiO_2 -Trägerkatalysator jeweils mit zugehöriger H_2O -Konzentration abgebildet.

Eine chemische Interpretation wurde für diese Beobachtungen nicht geliefert. Eine von Tsotsis vorgenommene mathematische Analyse des Verhaltens einer räumlich invarianten Oberfläche auf eine Störung hin, zeigte, unter Verwendung von Reaktions-Diffusionsgleichungen, eine Aufspaltung der zuvor gleichartig agierenden Teilchen in zwei unterschiedliche Produktionszustände



Sequence of thermograms of a crescent-shaped Pt/SiO₂ wafer during aperiodic oscillations. Sequence reads from left to right starting at the top.

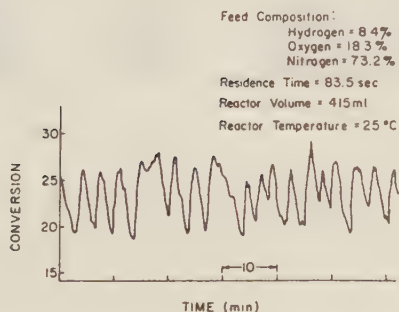
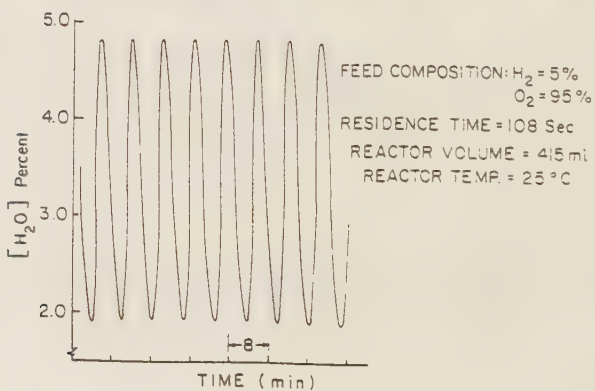


Abb 45) Wärmestrahlung der Katalysatoroberfläche während der H₂-Oxidation in Korrespondenz mit der H₂O-Produktion
 a) an einem Pt/SiO₂-Träger b) an einer Pt-Folie
 (s. auch folgende Seite) (aus: Schm 83)



(Tso 79, zitiert nach Schm 81). Die Ausbildung verschiedener Muster soll dabei in Abhängigkeit der interpartikularen Kommunikation von ihm untersucht worden sein (s.auch Tso 81).

Auch aus dem Gebiet der homogenen Oszillationen sind räumliche Wellenmuster schon seit längerem bekannt. Winfree (Win 72) berichtete über ein leicht abgewandeltes Zhabotinsky-Zaikin System, in dem sich kreisförmige Oxydationswellen von bestimmten Zentren aus, den Schrittmachern, ausbreiten. Da sich zwei Wellenzüge beim Zusammenstossen gegenseitig auslöschen, bestimmen schliesslich die schnellsten Schrittmacher das Bild der Oszillationsmusters.

5.3 Diskussion der experimentellen Ergebnisse im Rahmen des vorgeschlagenen Modells.

5.3.1 Einfluss der CO-Konzentration

Über den vorgeschlagenen Synchronisationsmechanismus konnte bereits die Existenz eines fraktalen Musters, sowie die Zunahme der Amplituden und Perioden erklärt werden. Im Experiment wurde nun je nach Katalysator und Temperatur ein unterschiedlich stark ausgeprägtes Maximum der Amplituden bei steigender CO-Menge im Eduktgas festgestellt, d.h. ab einer bestimmten CO-Konzentration muss neben den anwachsenden Radius der CO-Überschuss-Konzentrationswelle, und damit der steigenden Anzahl der im nächsten Schritt vergifteten Plätze, ein weiterer Mechanismus wirken.

Daneben muss jetzt allerdings bedacht werden, dass die Oberfläche jedes Partikels endlich ist, und es zu einer Verdrängung des Sauerstoffs durch das CO kommen kann, da letzteres einen wesentlich höheren Haftkoeffizienten aufweist (Eng 79). In diesem Zustand tritt eine verschärfte Konkurrenz der CO₂-Produktion zur Oxidbildung auf, da durch die erhöhte Adsorption von CO weniger Adsorptionsplätze für die dissoziative, also zwei benachbarte Plätze beanspruchende Belegung mit Sauerstoff zur Verfügung stehen, und diese, wenn sie einmal adsorbiert sind, sofort mit dem CO zu CO₂ wegreagieren. Für die Einlagerung in den Bulk stehen dadurch also trotz günstiger Temperaturverhältnisse nur noch wenige Atome zur Verfügung, wodurch ein Phasenumschlag unwahrscheinlicher wird.

D.h. es existiert ein kritischer CO-Bereich, in dem eine Oxidbildung weniger wahrscheinlich wird. Da sich alle Nachbarschaftskristallite um ein möglicherweise trotzdem ausgefallenes Teilchen in einem ähnlichen Zustand befinden, werden trotz des grossen Konzentrationsgradienten nur noch wenige in den nicht reaktiven Zustand versetzt. Die anfänglich starke Korrelation wird wieder abgebaut und nur noch kleine Bereiche agieren gemeinsam.

Mit dem Spiel lässt sich diese Situation wie in Abb. 46 dargestellt simulieren: in a) ist zunächst das Oszillationsmuster im Spiel und in der Zeitserie für eine hohe CO-Konzentration dargestellt, mit der maximal 21 Kristallite ausgehend von einem Zentrum vergiftet werden.

Wenn dies nun die unter den vorgegeben Bedingungen maximale Anzahl der Kristallite ist, mit wachsender CO-Konzentration aber die Menge der Zentren zunehmen soll, so kann dasselbe Spielfeld einfach in z.B. zwei Bereiche unterteilt werden, von denen aus die Welle startet.

Da ein Phasenübergang wegen der erhöhten Abreaktion des Sauerstoffs erst später stattfinden soll, wird der Nachbarschaftseffekt in der Spielregel wieder reduziert. In Abb. 46b) ist nun die Situation für zwei phasenverschoben schwingende Zentren und ihre, sich für unterschiedliche Verschiebungen (Δt) ergebenden Zeitserien dargestellt.

Daraus ergibt sich, dass mit steigender Anzahl an Zentren eine Verringerung in der maximalen Amplitude, sowie ein weniger strukturiertes Oszillationsmuster resultiert. Letzteres ist ebenfalls mit den, in den Experimenten beobachteten Strukturen in Übereinstimmung, da diese nach Überschreiten des Amplitudenmaximums ein immer chaotischeres Aussehen annehmen.

Kommt es allerdings zu einer vollständigen Synchronisation zwischen den jetzt mehrfach existenten Oszillationszentren, so ergibt sich wiederum ein fraktales Muster mit weiter ansteigenden Amplituden. Im Spiel ist diese Situation bei einer Phasenverschiebung von $\Delta t=0$ vorhanden, so dass sich alle ausgefallenen Teilchen bis zur maximal möglichen Anzahl addieren können.

Ein derartiger Ablauf auf der Oberfläche wäre möglicherweise ein Ansatz, um die an dem Katalysator E beobachteten grossen, periodischen Multistabilitäten bei steigender CO-Konzentration zu erklären (vergl. Abb. 13). Ein Zünden aus diesen Umsatzeinbrüchen heraus ist möglicherweise durch die starke CO-Bedeckung auf der Oberfläche erklärlich. Erst ein günstiges Zusammenwirken der noch wenigen chaotisch ablaufenden Fluktuationen auf dem unteren Umsatzniveau vermag hier den Anstoss zu einem plötzlichen Freibrennen der gesamten ausgefallenen Fläche zu geben. Das würde auch die Schwankungen der Aufenthaltsdauer auf diesem Niveau erklären.

5.3.2 Einfluss der Pd-Kristallitdichte

Mit zunehmender Pd-Kristallitdichte konnte im Experiment ein Anwachsen der maximalen Amplituden festgestellt werden (s. Abb. 7). Diese Erscheinung kann in einem Modell, das von einer homogen agierenden Katalysatoroberfläche ausgeht, nicht erklärt werden. Danach wäre eine umgekehrte Beobachtung anzunehmen, da sich mit steigender Gesamt-Pd-Kristallitoberfläche Ausfallerscheinungen in immer geringerem Masse bemerkbar machen sollten.

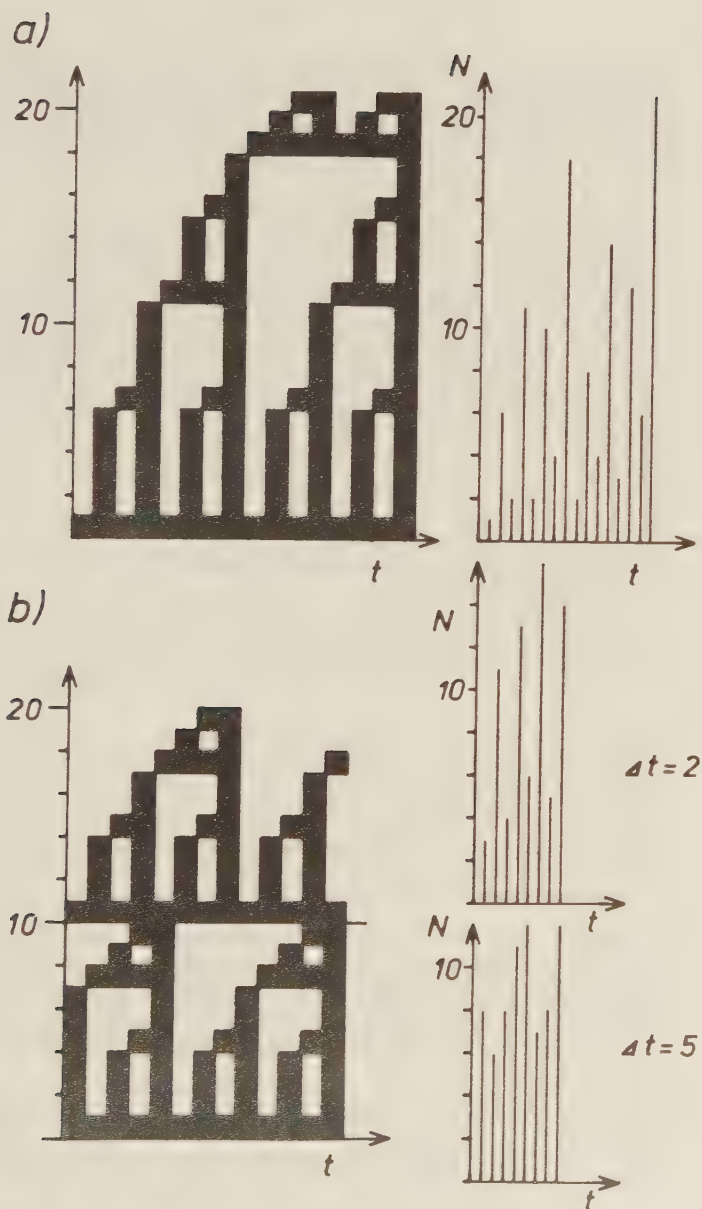


Abb. 46) Spielsituation bei grösserer CO-Konzentration bei einer Anzahl von 21 symbolisierten Pd-Kristalliten
a) Situation bei einem Oszillationszentrum
b) Situation mit zwei Oszillationszentren und Zeitserien mit unterschiedlicher Phasenverschiebung

Führt man sich das Bild der über den Katalysator laufenden Konzentrationswelle vor Augen, so wird jedoch deutlich, dass sich bei grösserer Teilchendichte entsprechend mehr Kristallite in direkter Nachbarschaft des ausgefallenen Zentrums befinden und somit auch zum Phasenübergang angeregt werden können.

Dabei können grosse Bereiche der Katalysatoroberfläche möglicherweise überhaupt nicht für die Reaktion genutzt werden, da ja sogar bei sehr kleinen Schüttmengen der nahezu 100 %ige Umsatz zu beobachten war.

Auch eine weitere Beobachtung wird lediglich über dieses Bild verständlich. Wie aus Tabelle 2 in Kapitel 4.2 hervorgeht, verlöschen gerade die Katalysatoren mit grosser Pd-Kristallitdichte bei einer kleineren Anzahl CO-Molekülen pro Oberflächenpalladiumatom. Hier kann wiederum ein ausgefallenes Zentrum unter der zum Löschen notwendigen Bedingung leichter seine Nachbarkristallite zu einem ähnlichen Verhalten anregen, so dass letztlich die gesamte Fläche für die Reaktion ausfällt.

5.3.3 Abhängigkeit von der Temperatur

Betrachtet man das dynamische Verhalten der CO-Oxidation bei unterschiedlichen Systemtemperaturen, so konnte mit sinkender Temperatur eine Zunahme der Umsatzeinbrüche bis zum Löschen der Reaktion beobachtet werden (s. Abb. 14). In der Vorstellung, dass die Amplitude ein Mass für die Anzahl der gleichzeitig ausgefallenen Pd-Kristallite durch Oxidbildung ist, muss hier ein Mechanismus wirken, in dem das Palladiumoxid bei niedrigeren Temperaturen stabiler wird.

Leider ist aus der Literatur keine Information über ein Phasendiagramm für die Oxidbildung an Pd-Kristalliten bekannt. Aus den in Kap. 5.1.1 zitierten Arbeiten kann nur vermutet werden, dass in der Tendenz ein ähnliches Verhalten der Oxid- wie der Hydridbildung an Palladium existiert. Die Pd-Hydridbildung wurde ausführlich von Palczewska untersucht (Pal 75). Dabei fand ein Phasenübergang zum Hydrid bei niedrigen Temperaturen bereits bei einem niedrigem Wasserstoffpartialdruck und H/Pd-Verhältnis statt, der zudem über die Koexistenz zweier verschiedener H/Pd- Phasen verlief.

Ein Bereich verschiedener oxidischer Komponenten des Pd wurde von Guiot, Campbell, Ertl und Conrad angenommen, und aus der Sauerstoffsobaren von Palazov und den Messungen von Paryjzak kann geschlossen werden, dass das thermodynamische Gleichgewicht des PdO bei höheren Temperaturen zu grösseren Sauerstoffdrücken verschoben wird. Diese Tendenz ist ebenfalls den Arbeiten von Vayenas et al zur Stabilität von Oberflächenplatinoxid zu entnehmen (Vay 82).

Die in den Oszillationsexperimenten beobachtete Zunahme der Amplituden soll nun mit der Annahme erklärt werden, dass das thermodynamische Gleichgewicht bei niedrigen Temperaturen verstärkt auf der Seite des PdO liegt, und somit mehr Kristallite in der reaktionshemmenden Form vorliegen. Die bei

tiefen Temperaturen und kritischen CO-Konzentrationen beobachteten Löschvorgänge müssen im Zusammenhang mit zwei weiteren Prozessen gesehen werden. Aus dem Reduktionsversuch der PdO-Kristallite konnte eine vermehrte CO₂-Entwicklung erst oberhalb von ca. 130°C festgestellt werden. Existiert tatsächlich eine Aktivierungsenergie für die Diffusion des Sauerstoffs aus dem Bulk heraus, so kann eine Reduktion tatsächlich leichter erst bei höheren Temperaturen eintreten.

Ein vollständiger Ausfall ohne eigenständiges Zünden ist nun in dem Moment möglich, wo zusätzlich zu der erschwerten Reduktion bei bestimmten CO-Konzentrationen die verstärkte Konkurrenz zwischen den Reaktionspartnern um die Adsorptionsplätze der aktiven Kristallite einsetzt. Das CO ist bei niedrigen Temperaturen und erhöhten Konzentrationen in der Lage, die Adsorption des Sauerstoffs vollständig zu verhindern, und damit die Reaktion auf den niedrigen Umsatzast der beobachteten Hysteresekurve zu drücken. Dieses Verhalten ist unter diesen Bedingungen so ausgeprägt, da der Haftkoeffizient von CO bei nahezu 1 liegt, und die Adsorption einen nichtaktivierten Prozess darstellt. Eine Desorption von CO findet bis 180°C kaum statt, so dass das Zünden der Reaktion nur durch Rücknahme der CO-Konzentration oder Erhöhung der Temperatur zu erreichen ist.

Sehr deutlich ist die Belegung mit CO im gelöschten Zustand auch daran zu erkennen, dass, wenn die CO-Zufuhr gestoppt wird, eine spontane Abreaktion zu CO₂ durch die dadurch wieder mögliche Sauerstoffadsorption zu vermessen ist.

Die Verschiebung des Löschpunktes der Hysterese zu höheren CO-Konzentrationen mit steigender Temperatur ist in der gesteigerten Reaktivität zu suchen, so dass die Verdrängung des Sauerstoffs erst später stattfindet. Ab 180°C ist die Reaktion zu CO₂ gegenüber der Adsorption von CO soweit bevorzugt, dass ein Verlöschen nicht mehr stattfindet.

Eine Synchronisation, die letztlich zum Verlöschen der Reaktion führt, wird somit durch folgende drei Parameter bestimmt, die sich bei abnehmender Temperatur verstärken:

- a) durch die Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts liegt eine grössere Anzahl an PdO-Kristalliten vor
- b) zusätzlich kann deren Reduktion immer schwerer stattfinden
- c) auf den reduzierten Pd-Kristalliten findet eine den Sauerstoff verdrängende Adsorption des CO statt.

Dieses komplexe Zusammenwirken macht es denkbar, dass bei einem Mehrfachumlauf der Hysteresen trotz Einstellung ähnlicher äusserer Bedingungen das Zusammenspiel der inneren Parameter ein Löschen der Reaktion noch nicht erlaubt, so dass letztlich verschiedene Löschpunkte existieren.

Ein vollständiges Überspringen dieses Punktes kann in dem Moment auftreten, wo die Phasenverschiebung der oszillierenden Zentren so geartet ist, dass immer genügend aktive Kristallite für die Reaktion zur Verfügung stehen.

In Kap. 5.3.2 wurde gezeigt, dass bei erhöhter Pd-Kristallitdichte eine

Synchronisation so verstärkt werden kann, dass die Katalysatoren mit hoher Kristallitdichte eher zu einem Verlöschen der Reaktion neigen. Der Katalysator E, der die grösste Pd-Kristallitdichte von allen eingesetzten Katalysatoren, aber auch die kleinste Teilchengrösse von 20 Å aufweist, zeigte jedoch vor dem vollständigen Verlöschen die charakteristischen Multistabilitäten ab 167,5°C auf. Dieses kann nun als ein Vorstadium zum vollständigen Löschen angesehen werden, was durch eine im Vergleich zu den grösseren Teilchen leichtere Reduzierbarkeit bewerkstelligt wird.

Dabei können zunächst ganz kleine Bereiche wieder durch Reduktion für die Reaktion zur Verfügung stehen, die die chaotischen Oszillationen auf den niedrigen Umsatzniveaus ergeben. Ein Zünden der Reaktion ist jedoch erst erfolgreich, wenn eine Mindestanzahl an Pd-Kristalliten wieder zur Verfügung steht. Den Anstoss dafür, um diesen Aufschwung zu erreichen, können hier möglicherweise Temperatureffekte ausmachen, die eine Kettenreaktion auslösen.

Damit kann ein vollständiges Löschen zu kleineren Temperaturen verschoben werden. Warum die Umsatzeinbrüche dabei stets auf gleiche Niveaus abfallen, sollte sich durch eine Simulation des Spiels ergeben.

5.3.4 Weitere experimentelle Beobachtungen

a) Einfluss der Schüttmenge

Mit kleinerer Schüttmenge konnte eine merkliche Zunahme der Amplituden bei allen Katalysatoren beobachtet werden. Hier muss davon ausgegangen werden, dass bei Aufrechterhaltung aller der beschriebenen Mechanismen sich jetzt die kleinere Gesamtoberfläche des Palladiums bemerkbar macht, indem sich dieselbe absolute CO-Menge nun auf weniger Teilchen verteilen muss. Die dadurch höhere relative CO-Bedeckung führt zu einem vermehrten Ausfall der Kristallite.

b) Autonome Strukturänderungen

Die autonomen Strukturänderungen wurden gerade bei kleiner Schüttmenge beobachtet, sobald die Amplituden eine bestimmte Grösse überschritten. Die vorangehenden Schwankungen in den Amplituden deuten dabei auf einen Prozess hin, der eine Synchronisation der verschiedenen Kristallite stört. Da ausserdem die anfängliche Fraktalstruktur nur nach einem Ausheizvorgang, und dann nur für kurze Zeiten regeneriert werden konnte, deuten diese Prozesse auf eine strukturelle Änderung des Katalysators hin.

Denkbar wäre eine, durch die Reaktion entstehende schwache Kohlenstoffabscheidung an einigen Kristalliten, wodurch zwar für die Reaktion so wenige ausfallen, dass sie den Umsatz nicht beeinträchtigen, eine ungestörte Synchronisation jedoch verhindert wird. Dieser Effekt käme der Begrenzung einer CO-Konzentrationswelle gleich, so dass ein völliges im

Takt-Schwingen durch eine globale Oszillation an mehr Zentren abgelöst wird, die zueinander phasenverschoben schwingen und dadurch, wie gezeigt wurde, ein chaotischeres Muster erzeugen (s. Abb. 46b).

Eine Ablagerung von Kohlenstoff wird für sowohl Ni-, als auch Pd-Zeolithe, die von verschiedenen Mitgliedern der Arbeitsgruppe in der Methanisierungsreaktion bzw. in CO-Adsorptionsuntersuchungen eingesetzt waren, aus TPD-Spektren vermutet (Exn). Die eigenen Katalysatoren zeigen eine ähnliche Charakteristik beim Aufheizen im Vakuum.

Ein Abbrennen dieser Komponente zu CO₂ sollte bei 300°C unter Sauerstoffdurchfluss auch möglich sein, so dass der Katalysator zumindest zeitweilig wieder regeneriert werden kann. An Versuchen mit grösseren Schüttmengen bzw. bei der Ausbildung kleiner Amplituden mag der Ausfall einiger Kristallite durch Kohlenstoffbelegung unwesentlich für die Synchronisation gewesen sein, so dass dort keine Änderung der Strukturen anzutreffen war.

Ein ähnliches Verhalten wurde, wie erwähnt, auch von der Arbeitsgruppe Schmidt (Fly 80) bei der NH₃-Oxidation an Pt, und bei Schmitz (Schm 80), während der H₂-Oxidation beobachtet, wobei ein Wiederherstellen der Ausgangsstruktur auch lediglich über eine Ausheizung des Katalysators möglich war. Von Schmidt et al wurde dabei ebenso eine langsame Oberflächenveränderung, hier durch eine Oxidbildung vermutet. Sie können für diese Vermutung jedoch keine weiteren Belege anführen, so dass die Aufklärung derartiger Selbstveränderungen der Oszillationsstruktur bisher nur ungenügend erfolgen konnte.

c) Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit

Die Erhöhung der Gesamtströmungsgeschwindigkeit durch eine erhöhte Sauerstoffzufuhr hatte lediglich eine Änderung des Partialdruckverhältnisses von CO zu O bzw. die Erhöhung der pro Zeiteinheit auf die Oberfläche auftreffenden Sauerstoffatome zur Folge. Da zuvor bereits eine vollständige Umsetzung des CO zu CO₂ vorlag, ist es verständlich, dass sich dem prozentmässigen Anteil des CO entsprechend keine Änderung im Oszillationsmuster ergab. Eine Auswirkung auf die Oxidbildung sollte in weiteren Experimenten eher über die absolute Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes überprüft werden.

d) Stabilität des Oszillationsmusters

Es konnte gezeigt werden, dass das jeweils eingestellte Oszillationsmuster gegenüber verschiedensten Störungen stabil ist. Dieses Verhalten ist verständlich, da es sich dem oben vorgestellten Modell gemäss bei der Katalysatoroberfläche um so etwas wie eine fixierte Matrix von kooperierenden Oszillationspunkten handelt, die lediglich durch mechanische Manipulationen über eine Veränderung der relativen Nachbarschaft zueinander beeinflusst werden kann. Lediglich in einem Bereich, wo kritische Belegungsverhältnisse zwischen CO und O vorherrschen, bewirkt die

Anderung in der Gaskonzentration ein spontanes Löschen der Reaktion.

Das vorgeschlagene Modell zur Simulation der Oberflächenprozesse muss auf seine Tauglichkeit weiterhin überprüft werden. Ein hilfreicher Ansatz ist hier die Variation der Pd-Kristallitdichte gewesen, die in anderen Arbeiten bisher nicht berücksichtigt wurde. Weitere Experimente sollten dabei jedoch die Synthesebedingungen für die Katalysatoren derart variieren, dass die Pd-Teilchengröße genauer in ihrem Einfluss auf die Oszillationen untersucht werden kann. Dies wird wahrscheinlich über ein analoges Vorgehen, wie in Kap. 3 angegeben, möglich sein.

Wesentlicher Aspekt weiterer Experimente sollte jedoch die in situ Messung der Oberflächenprozesse sein, um eine Überprüfung des vorgeschlagenen Modells zu ermöglichen. Dafür wäre eine Messung der Wärmestrahlung, wie von Schmitz vorgestellt, oder über die Verfolgung mehrerer über den Katalysator verteilter Thermoelemente hilfreich. Eine optimale Methode, die eine lokale chemische oder physikalische Analyse der Gas- bzw. der Katalysatoreigenschaften simultan an vielen Punkten ermöglicht, wie z.B. über ein schnelles Abscannen mit einem IR-Strahl, ist mir nicht bekannt.

In dem Literaturüberblick zu den Eigenschaften des PdO ist weiterhin deutlich geworden, dass nur wenige Experimente über die Oxidbildung, und noch weniger über die Reduktion von PdO vorliegen. Da sowohl in dieser Arbeit als auch in den Untersuchungen zur Methanoloszillation die Existenz von Phasenübergängen ein zentrales Argument in den Oszillationsmechanismen waren, sollten genauere Untersuchungen zu diesem Thema angestellt werden.

Eine weitere theoretische Analyse müsste, sobald sie die sehr anschauliche und meiner Meinung nach sehr hilfreiche Ebene von Oberflächenspielen verlässt, die Heterogenität des katalytischen Gesamtsystems miteinbeziehen.

Alle die genannten Beobachtungen sprechen dafür, dass man nicht nur von der gewohnten Vorstellung stationär verlaufender Reaktionen, sondern darüberhinaus von dem Gedanken einer homogen agierenden Katalysatoroberfläche Abstand nehmen muss. Auch wenn bisher keine vollständige Aufklärung über synchronisierende Vorgänge zwischen zahlreichen, gleichzeitig agierenden Partikeln existiert, wirft die Existenz von Reaktionswellen ein neues Licht auf katalytische Prozesse überhaupt. Eventuell sollte in die Diskussion um die sogenannten aktiven Zentren oder um detaillierte Reaktionsmechanismen das katalytische Gesamtgeschehen in einem stärkeren Masse miteinbezogen werden.

6 RECHNERUNTERSTÜTZTE AUSWERTUNG DER EXPERIMENTELLEN DATEN

Bei der Modellierung von Oszillationen stösst man sehr schnell auf die Schwierigkeit, dass komplexe Muster oft nur unter Zuhilfenahme einer Vielzahl von Variablen beschrieben werden können. So besteht für die vorliegende Untersuchung die Vermutung, dass, bei Vorgabe einer bestimmten CO-Konzentration und Systemtemperatur, die Speicherkapazität der einzelnen Pd-Kristallite für Sauerstoff, die Reduktionsgeschwindigkeit, der Phasenübergang in Abhängigkeit von der Häufigkeit eines lokalen CO-Überschusses, die Ausbreitung der CO-Wellenfront und die Abnahme ihrer Konzentration mit abnehmendem Radius, sowie die Nachbarschaftskopplung bei vorgegebener Kristallitdichte in Abhängigkeit von der lokalen CO-Konzentration und den Speicherzuständen der einzelnen Pd-Teilchen Systemvariablen sind, die bei einer Modellierung berücksichtigt werden müssen.

Ähnlich aufwendig wurde bisher der chemische Formalismus für die Methanoloszillation mit fünf Zustandsparametern, bzw. die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion mit über zwanzig Reaktionspartnern beschrieben. Im letzten Beispiel wurde bereits über die Konstruktion des Oregonators der Versuch gemacht, mit lediglich drei Variablen die Dynamik dieses Systems zu beschreiben.

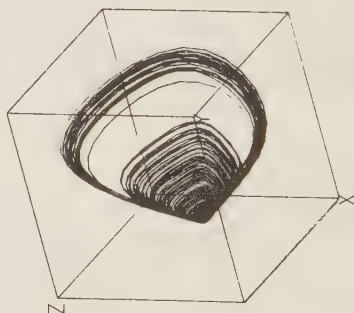
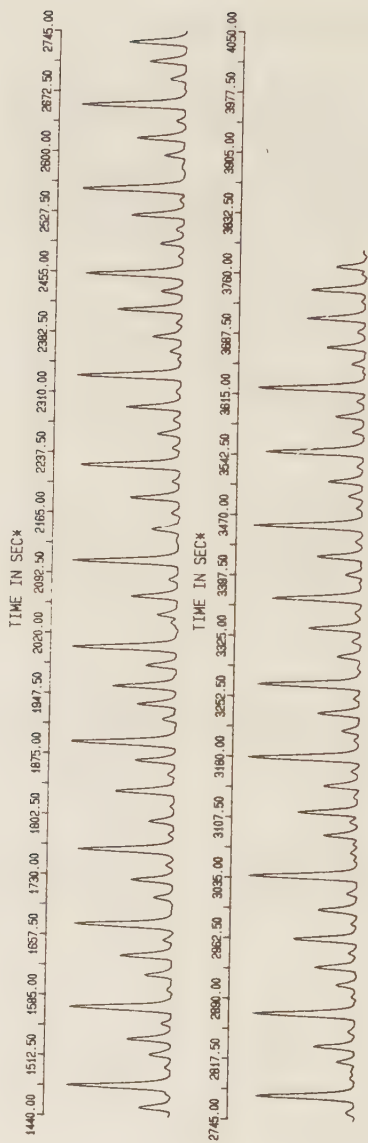
Auf dem Gebiet der dynamischen Systeme sind nun in den letzten Jahren verschiedene Methoden entwickelt worden, die einerseits für die Bestimmung der Mindestanzahl an Variablen oszillierender Systeme, andererseits jedoch auch für deren genaueren Charakterisierung hilfreich sein können (Far 82, Fro 81, Pac 80, Sha 81). Inwieweit sie dazu dienen können, wiederum Rückschlüsse auf die chemischen Vorgänge zuzulassen, wird sich in der weiteren Entwicklung zeigen.

Momentan ist der Stand der Anwendung auf experimentelle Daten lediglich so weit, dass über eine bestimmte Darstellung der Messdaten möglicherweise eine genauere Klassifizierung insbesondere der komplexen Oszillationen erfolgen kann, Änderungen in der Oszillationsstruktur besser erfasst oder sogar Bifurkationspunkte ermittelt werden können. Darüberhinaus ist es evtl. möglich, ein Mass für die Komplexität der Oszillationsstruktur auch auf experimentelle Daten anzuwenden.

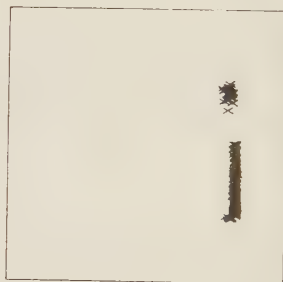
Die im Folgenden beschriebenen graphischen Verfahren sollen somit als ein Versuch gewertet werden, über andere Darstellungsmethoden der experimentellen Ergebnisse neue Informationen über dieselben zu erlangen, die wiederum zur Beschreibung der katalytischen Vorgänge dienlich sein können.

An Methoden wurde dazu zunächst die Fourier-Analyse angewendet, über die die Anzahl der dem Oszillationsmuster unterliegenden Frequenzen, sowie deren Änderung bei Variation eines Kontrollparameters und Übergang zum Chaos beschrieben werden kann. Die darüberhinaus verwendeten Analysemethoden sind in Abb. 47 zusammengefasst, aus der über den Rechner gespeicherten Zeitserie der Oszillationsdaten erfolgt die Konstruktion eines dreidimensionalen Phasenraumes, der über eine Fläche, die die Diagonale des Würfels als Drehachse enthält, geschnitten werden kann und damit den Poincare-Schnitt.

TIME SERIES



POINCARÉ - SCHNITT



POINCARÉ - ABBILDUNG

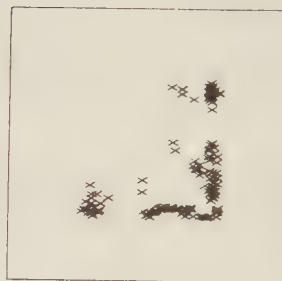


Abb. 47) Darstellung der verwendeten graphischen Analysemethoden zur Auswertung der experimentellen Daten

ergibt. Die Schnittpunkte wiederum können in einer Poincare-Abbildung so dargestellt werden, dass ein Schnittpunkt gegen seinen vorangehenden abgebildet wird. Wie die Darstellungen im Einzelnen erzeugt, und wie sie interpretiert werden können, soll in den nächsten Abschnitten erläutert werden.

Die Datenaufnahme erfolgte dabei anhand des Schreibersignals für die CO- bzw. CO₂-Konzentration über einen Analog/Digitalwandler mit 12 bit Auflösung auf einen PDP11/03 Rechner der Fa. Digital Equipment in der MINC-Version mit 64 Kbyte CPU. Die Datenablage fand asynchron im direct access unformatiert auf Floppy-discs als Datenträger statt, und wurde später über eine Transformation in ASCII-Files auf Magnetbänder übertragen. Damit sollte eine weitere Auswertung über die Grossrechenanlage BS 7800 der Fa. Siemens vom Rechenzentrum der Universität Bremen ermöglicht werden.

Das Zeitraster der Datenaufnahme wurde zur Laufzeit des Programms bestimmt, und konnte maximal auf 10 Messwerte pro Sekunde wegen eines eingebauten Störpeakfilters ausgedehnt werden. Da die Frequenzen des gemessenen Signals jedoch nie kleiner als sechs Schwingungen pro Minute waren, wurde das Aufnahmeraster standardmässig mit 2 Messwerten pro Sekunde vorgegeben, d.h. eine Schwingung wurde mindestens mit 20 Messwerten erfasst.

Die Software wurde grosstenteils von Herrn Dipl. Physiker Dieter Exner in Zusammenarbeit mit Dr. Gottfried Mayer Kress entwickelt. Die Übertragung auf den Grossrechner und Weiterentwicklung der Programme erfolgte in Eigenarbeit. Für die Fourier-Analysen wurde das Programmpaket "Fast-Fourier-Transformation (FFT)" der Fa. DEC verwendet.

6.1. Das Konzept der Attraktoren

Wie bereits in Kapitel 2.1 kurz erläutert wurde, erfolgt in der Theorie der dissipativen Systeme die Darstellung des Systemverhaltens im zeitfreien Zustandsraum über den Verlauf der Trajektorien. Damit konnte das Einlaufen auf die verschiedenen stationären Zustände beschrieben werden. Verwendet man den Begriffsapparat der dynamischen Systeme, so ist hier ein Attraktor dadurch ausgezeichnet, dass die Trajektorie gerade ihren Endzustand in einem Punkt oder definierten Bereich im Phasenraum eingenommen hat. D.h., die Bewegung auf diesen Punkt oder Bereich zu liegt ausserhalb der Definition von Attraktoren und wird als transientes Verhalten bezeichnet.

All jene Bereiche im Zustandsraum, von denen aus die Trajektorie im Anfangszustand auf den Attraktor zuläuft, werden als die Bassins des Attraktors definiert. Verschiedene Attraktoren sind somit durch die Existenz unterschiedlicher Bassins oder Einzugsgebiete ausgezeichnet, deren Grenze mit Separatrix benannt wird.

Eine exakte mathematische Beschreibung von Attraktoren findet sich bei Eckmann (Eck 81). Einfache Attraktoren, die im zweidimensionalen Zustandsraum darstellbar sind, sind lediglich der Fixpunktattraktor bzw. das Verharren im

Gleichgewichtszustand, und der einfache Grenzzzyklus oder die Oszillation mit der Periode 1. Alle weiteren Bewegungen sind im 2D-Zustandsraum nicht mehr schneidungsfrei und damit nicht mehr eindeutig darstellbar, so dass ein Übergang zu höheren Dimensionen erfolgen muss.

Nun war man lange Zeit der Meinung, dass turbulentes oder chaotisches Verhalten lediglich durch eine grosse Zahl an Freiheitsgraden und damit über einen entsprechend hoch dimensionierten Zustandsraum zu beschreiben ist. Obwohl der Mathematiker Poincare bereits gegen Ende des letzten Jahrhunderts herausfand, dass nur zwei miteinander gekoppelte, nichtlineare Oszillatoren, also ein Vier-Variablensystem, ein chaotisches Lösungsverhalten aufzeigen können, wurde erst 1963 von Lorenz der Anstoss zu einer weiteren Ausnutzung dieses Tatbestandes gegeben (Lor 63). Er konstruierte aus einem komplizierten Modell zur Beschreibung von Turbulenzen in Flüssigkeiten ein 3-Variablen-System, welches der Prototyp für alle folgenden, Chaos erzeugenden Differentialgleichungssysteme wurde. Damit wurde zum erstenmal gezeigt, dass eine chaotische Bewegung, die mit unendlich-dimensionalen Navier-Stokes-Gleichungen beschrieben wird, auch durch einen endlich dimensionierten Attraktor darstellbar ist.

Das Lösungsverhalten der gekoppelten Differentialgleichungen $\frac{dx}{dt} = -ax + ay$, $\frac{dy}{dt} = -xy + cx - y$, $\frac{dz}{dt} = xy - bz$ des nach ihm benannten Lorenz-Attraktors ergibt unter der Voraussetzung einer geeigneten Wahl der Konstanten a,b und c einen Attraktor, der schmetterlingsartig aufgefaltete Flügel aufweist, zwischen denen die Trajektorie nach einer unbestimmten Anzahl an Umläufen auf die jeweils andere Seite überwechselt. Diese Unvorhersagbarkeit des Langzeitverhaltens bei gleichzeitiger Determiniertheit durch die Berechenbarkeit über die entsprechenden Differentialgleichungen gaben diesen Trajektorien den Namen "seltsame Attraktoren".

Ihre besondere Charakteristik, die ebenfalls schon von Lorenz beschrieben wurde, besteht darin, dass je nach Wahl der Anfangsbedingungen zwar eine ähnliche Figur der Lösungskurven erzeugt wird, sich die spezielle Abfolge der Umläufe auf den beiden Flügeln jedoch immer unterscheidet. Diese Sensitivität von den Anfangsbedingungen ist ein Kriterium für die Existenz eines seltsamen Attraktors.

Von Rössler wurde 1976 ein noch einfacheres Modell für einen chemisch interpretierbaren seltsamen Attraktor vorgeschlagen (Rös 76, 84), dessen Grundgleichungen aus einem 2-Variablen-Oszillator (x,y) bestehen, die mit einem Schalter (z) gekoppelt sind: $\frac{dx}{dt} = -y - z$, $\frac{dy}{dt} = x + 0.15y$, $\frac{dz}{dt} = 0.2 + z (x - 10)$.

Über die Berechnung dieser und abgewandelter Modellsysteme existieren jetzt verschiedene Vorlagen, die mit experimentellen Daten verglichen werden können und möglicherweise Hinweise darauf liefern, ob diese deterministische, chaotische Attraktoren ergeben, und somit nicht lediglich aus einer statistischen Fluktuation bestehen.

Die Dimension des Phasenraumes, in dem die Trajektorie schneidungsfrei darstellbar ist, liefert die Mindestanzahl der Variablen, mit dem das experimentell beobachtete Systemverhalten beschrieben werden kann und gibt Anlass, nach zugehörigen Differentialgleichungen zu suchen. Eine exakte Darstellung der Trajektorien im mehrdimensionalen Phasenraum setzt eine gleichzeitige Vermessung der Systemvariablen voraus, was häufig in der Praxis nicht realisiert werden kann. In den eigenen Experimenten wurde die CO - und CO_2 -Konzentration neben der Katalysatortemperatur kontinuierlich aufgezeichnet, wobei jedoch aus rechentechnischen Gründen nur jeweils eine Variable zur Zeit gespeichert werden konnte.

Wie man aus einer einzigen beobachteten Variable trotzdem einen mehrdimensionalen Phasenraum erzeugen kann, wurde von Packard et al 1980 anhand des Rösslersystems demonstriert (Pac 80, Fro 80). Sie entwickelten ein Verfahren, über dass sie aus der Zeitserie einer Variablen hier z.B. zwei weitere zugehörige Koordinaten erzeugten, indem sie

- a) entweder die erste und zweite Ableitung zu jedem Trajektorienwert zum Zeitpunkt t bildeten, oder
- b) die Koordinatenwerte über einen Zeitverzögerungsfaktor τ bestimmten, also aus dem Koordinatenwert x zum Zeitpunkt t einen zweiten $x(t-\tau)$ und einen dritten $x(t-2\tau)$ konstruierten.

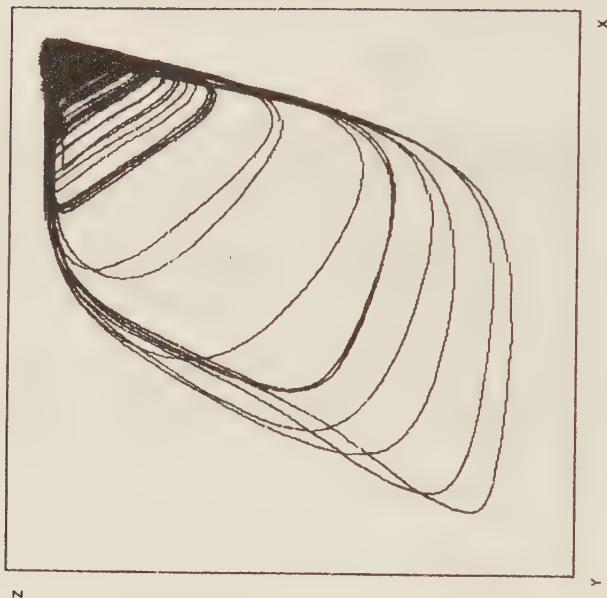
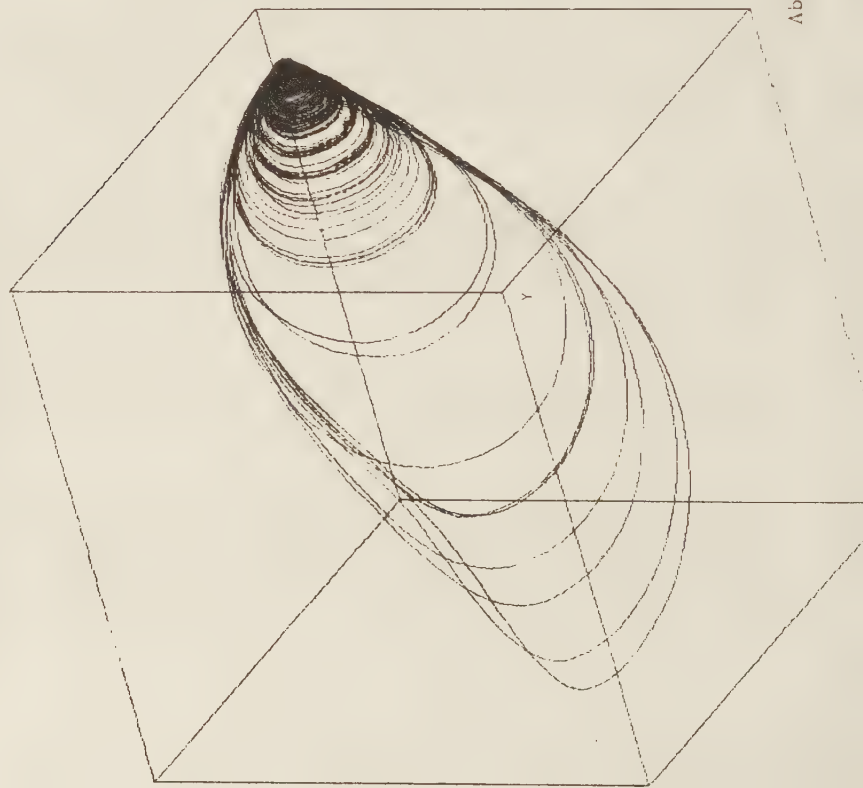
Der so erzeugte Attraktor zeigte keine Änderungen in seiner topologischen Charakteristik zur originalen Mannigfaltigkeit auf.

Über diese Methode erfolgte in den letzten Jahren die Konstruktion von Attraktoren aus chemischen Messwerten zur Darstellung von chaotischen Bewegungen insbesondere von Roux et al bei der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion (Rou 80, 81, 82, Tur 81).

In den eigenen Analysen der Messdaten wurde die zweite Methode zur Rekonstruktion des Phasenraumes gewählt. In Abb. 48 ist eine dreidimensionale Darstellung für das typische Oszillationsmuster mit Selbstähnlichkeit und seine zweidimensionale Projektion in Draufsicht in Richtung der Y-Achse über das gesamte, in Abb. 10 als Zeitserie abgebildete Intervall gegeben. Der umgebende Würfel dient der Erleichterung einer räumlichen Vorstellung. An der X-Achse sind die Koordinaten $x(t)$, an der Y-Achse $x(t-\tau)$ und an der Z-Achse die Werte $x(t-2\tau)$ aufgetragen.

Die Wahl des Parameters τ ist frei. Um eine vollständige Information über die Ursprungstrajektorie aufrechtzuerhalten, sollte das τ nie grösser als die kleinste Periode festgelegt werden. Andererseits bewirkt ein zu kleines τ ein Zusammenziehen des Attraktors auf die Diagonale im Würfel, der damit einer optischen Analyse nicht mehr zugänglich ist.

In den hier gezeigten Abbildungen wurde ein τ von 3 Sekunden vorgegeben. Da die Halbwertsbreite der Oszillationen im Allgemeinen zwischen 20-30 Sekunden liegt, erfolgte bei der Wahl eines τ grösser 10 Sekunden bereits eine sichtbare Verzerrung der Attraktoren. Dies ändert zwar nichts an deren Topologie, kann jedoch in den Poincare-Schnitten durch zusätzliche Abbildungspunkte zu Fehlinformation führen.



Diese Art der Attraktordarstellung bietet folgende Möglichkeiten bei der Auswertung der Messdaten:

- in einem einzigen Bild kann die Charakteristik langer Zeitserien auf einen Blick erfasst werden
- dadurch können komplexe Muster leichter unterschieden werden
- es kann eine schnelle Angabe einer Periodizität erfolgen, solange abzählbare, schmale Bänder im Attraktor vorliegen
- existieren diese nicht, so ist die Breite der Bänder, wie sie in dieser Abbildung in dem, dem Nullpunkt gegenüberliegenden Bereich zu erkennen sind, ein zunächst qualitatives Mass für die Streuung der Amplituden bzw. der Chaotizität des Attraktors
- der Verlauf der Trajektorien gibt Auskunft über die Symmetrie der Oszillationen; so kann der Abbildung entnommen werden, dass die grossen Amplituden offenbar leicht asymmetrisch verlaufen
- wie im Weiteren gezeigt wird, können sehr gut verschiedene Umsatzniveaus erkannt, und das Sprungverhalten verschiedener Ausschnitte aus der Zeitserie verglichen werden
- da der Würfel, und damit die Einbettung des Attraktors im Raum frei drehbar ist, können weitere Angaben zur Geometrie gemacht werden. In Abb. 49a) wurde der Würfel so gedreht, dass eine Aufsicht auf die Diagonale durch die untere Würfelebene zu sehen ist. Daran wird deutlich, dass es sich nicht um einen ebenen Attraktor handelt.
- In Abb. 49b) ist in der Aufsicht auf den Nullpunkt die Flächigkeit des oberen Attraktorbereichs zu erkennen
- durch ein schrittweises Drehen des Würfels kann eine Abschätzung erfolgen, ob die Trajektorie schneidungsfrei darstellbar war und somit die Dimension des Phasenraumes ausreichend vorgegeben wurde.

Somit kann für dieses Oszillationsmuster festgehalten werden, dass es sich a) um einen Attraktor handelt, da nach einer langen Beobachtungszeit von einer Stunde die Trajektorie in einem begrenzten Gebiet des Phasenraumes verbleibt, b) es kein periodischer Attraktor ist, da besonders die kleinen Umsatzeinbrüche stark in ihrer Amplitude schwanken und keine Vorhersagbarkeit über die Anzahl der Umläufe zu treffen ist, die vor einem grossen Einbruch stattfinden, und c), dass der Attraktor der oben beschriebenen Methode zufolge im dreidimensionalen Phasenraum einbettbar ist, zumal er auch in Wesentlichen flach ist.

Die Anwendung des Begriffs "seltsamer Attraktor" sollte nach der Theorie dann möglich sein, wenn eine Sensitivität von den Anfangsbedingungen gegeben ist. In mathematischen Experimenten lässt sich diese Bedingung leicht über eine erneute Berechnung des Differentialgleichungssatzes mit anderen Anfangsbedingungen kontrollieren. In ein Experiment übersetzt sollte dies dadurch gegeben sein, dass ein Versuch unter möglichst ähnlichen Reaktionsbedingungen wiederholt wird. Ergibt die Attraktordarstellung zwar eine ähnliche Topologie, jedoch eine abweichende Abfolge der Umläufe der Trajektorie, dann sollte dieses Kriterium erfüllt sein. Ein derartiges Verhalten war gerade charakteristisch für die untersuchte Reaktion.

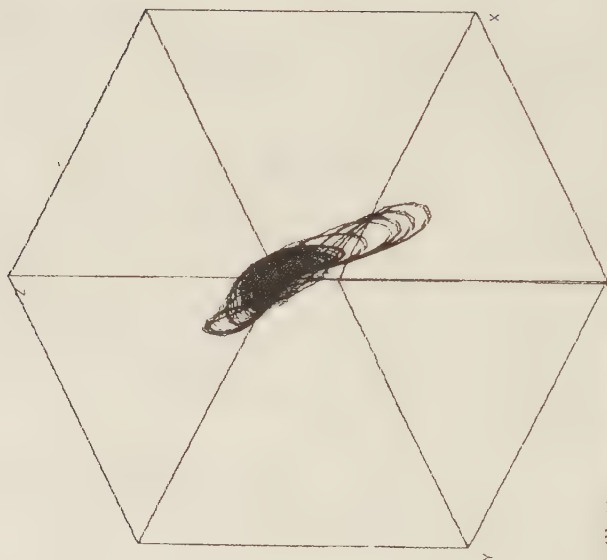
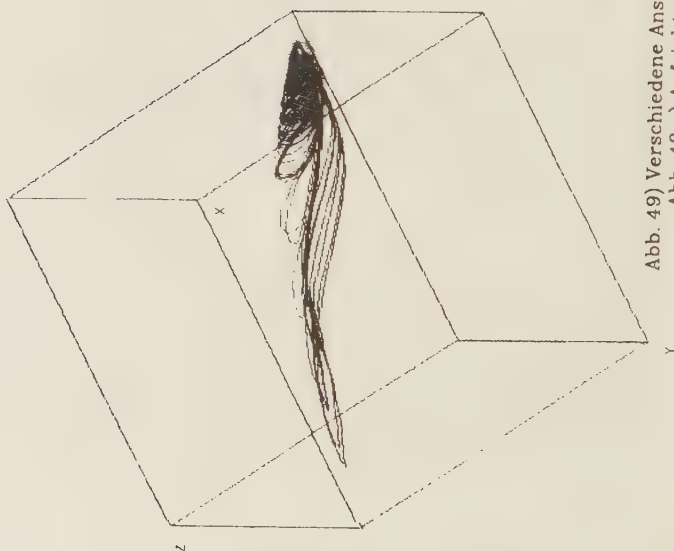


Abb. 49) Verschiedene Ansichten des Oszillationsmusters aus
Abb. 48.a) Aufsicht auf die Diagonalebene
b) Aufsicht auf den Nullpunkt

Der obigen Aussage nach müsste somit das oszillierende Verhalten vollständig beschreibbar sein über lediglich drei linear unabhängige Variablen, solange es sich tatsächlich um ein deterministisches System handelt. Welcher Art diese Variablen sein können muss die experimentelle Analyse im Zusammenhang mit einer mathematischen Modellierung liefern, da sie nicht unbedingt einer direkten Analysemethode zugänglich zu sein brauchen. Eine Möglichkeit für die Benennung dieser Koordinaten bestünde in der Übersetzung des in Kap. 5 diskutierten Reaktionsmodells, wonach lokale Unterschiede in der katalytischen Aktivität auf der Gesamtoberfläche postuliert wurden. Danach könnten die Variablen z.B. 1.) der relative Anteil der in der Pd-Phase vorliegenden Kristallite, 2.) die räumliche Ausdehnung der CO-Überschusswelle bei einer bestimmten Konzentration und 3.) die Wahrscheinlichkeit für die Phasenübergänge der Metallkristallite zum PdO sein, wobei sich die letztere aus der Füllhöhe der einzelnen PdO-Speicher zusammensetzt.

6.2. Attraktoren und ihre Veränderung beim Übergang zum Chaos

Eines der erstaunlichen Ergebnisse der Untersuchungen auf dem Gebiet der dynamischen Systeme ist die Beobachtung, dass nichttriviale oder seltsame Attraktoren als Modifikationen einfacher Attraktoren durch die Veränderung eines äusseren Kontrollparameters entstehen können. Dabei kann zunächst eine nur leichte Veränderung des Attraktors auftreten, wie z.B. die Verschiebung des Fixpunktes im Phasenraum. An ausgezeichneten Stellen, den Bifurkationspunkten, kann es jedoch zu einer Änderung der topologischen Natur der Attraktoren kommen, d.h. der Fixpunktattraktor kann z.B. in einen Grenzyklus übergehen.

Von Eckmann werden zusammenfassend die wichtigsten der bisher bekannten Übergänge einfacher Attraktoren zu chaotischen beschrieben (Eck 81). Damit wurde eine Grundlage gelegt, über die bei Beobachtung weniger Bifurkationspunkte eine Vorhersagbarkeit für das Auftreten chaotischer Erscheinungen möglich wird. Danach existieren bisher drei Szenarios, deren Existenz aus mathematischen Experimenten berechnet, jedoch auch schon in physikalischen bzw. chemischen Experimenten bestätigt werden konnte. Die mathematische Beschreibung dieser Übergänge findet sich bei Eckmann. Hier soll lediglich auf deren experimentelle Erscheinungsform eingegangen werden.

Das älteste Szenario ist das von Ruelle, Takens und Newhouse, was besagt, dass wenn ein System, ausgehend von einem Gleichgewichtszustand drei Bifurkationen durchläuft, eine weitere zu einem seltsamen Attraktor führen kann. Über das Power-Spektrum einer Fourier-Analyse kann dieser Übergang daran erkannt werden, dass zunächst eine Frequenz, dann eine zweite und schliesslich mit dem Entstehen einer dritten unabhängigen Frequenz ein Breitbandspektrum bei Variation eines Kontrollparameters auftritt.

Experimentell beobachtet wurde dieser Übergang von Libchaber und Maurer im einem Rayleigh-Benard-Experiment mit flüssigem He bei langsamer Erhöhung des Temperaturgradienten (Mau 79). Charakteristisch für diese Experimente ist, dass auch die zwei weiteren Szenarios an ihnen provoziert werden können. So

wurde dort auch der wohl bekannteste Übergang zum Chaos über eine Periodenverdopplung nach Feigenbaum beobachtet.

Danach verdoppelt sich eine Periode der Dauer t nach einer Bifurkation zu $2t$, d.h. der Ausgangszustand der Trajektorie wird erst nach jeder zweiten Oszillation wieder eingenommen (Periode 2). Bei Variation der äusseren Parameter tritt diese Verdopplung theoretisch unendlich oft auf, so dass das zunächst periodische Erscheinungsbild in ein chaotisches übergeht, wobei die Abfolge der Bifurkationspunkte durch die universelle Feigenbaumkonstante beschrieben wird (Fei 80). Nach diesem Übergang in das Chaos kann bei weiterer Parameteränderung die inverse Kaskade mit verrauschten Perioden auftreten

In einem Frequenzspektrum macht sich eine Feigenbaumbifurkation durch das Auftreten von subharmonischen Frequenzen bemerkbar, d.h. neben einer Frequenz f_1 tritt die Frequenz $f_1/2$, nach einer weiteren Bifurkation die Frequenz $f_1/4$ usw. auf. Das Spektrum ist dabei sehr schnell recht komplex, da daneben die Harmonischen zu der Grundfrequenz und die Linearkombinationen aus allen zusammen auftreten können. Dabei soll jedoch kein Breitbandspektrum (weisses Rauschen) existieren. Von Libchaber und Mauerer wurden von diesem Übergang Spektren bis zur fünften Bifurkation aufgelöst (Lib 80).

Das dritte Szenario wurde von Pomeau und Manneville berechnet, wo ein Übergang zum Chaos über ein immer häufigeres Auftreten von Intermittenzen, also Störungen in laminaren Flüssen stattfindet. Diese können direkt aus der Zeitserie erkannt werden, wie es neben Experimenten von Libchaber und Maurer sehr schön auch von Berge et al in Benard-Experimenten mit Silikonöl gezeigt wurde (Mau 80, Ber 80).

Erwähnt werden sollte, dass die hier beschriebenen, mathematisch berechneten Übergänge in praktischen Experimenten nie in dieser Reinheit beobachtet wurden, sondern dort eine noch grössere Vielfalt an Bifukationen bestand. Letztere lassen sich jedoch nicht unbedingt unter eines dieser Szenarios fassen, so dass hier auch von experimenteller Seite noch mit weiteren Vorschlägen zu rechnen ist. Besonders in der BZ-Reaktion wurde nicht-periodisches Verhalten im stetigen Wechsel zu periodischem bei sukzessiver Änderung der Verweilzeit der Reaktanten beobachtet (Tur 81, Hud 81). Einen Überblick dazu findet man bei Vidal (Vid 81).

In der Literatur der heterogenen Oszillationen ist lediglich eine Modellrechnung basierend auf Ergebnissen zur Oxidation von Wasserstoff an einer Ni-Scheibe von Schmitz bekannt, der Übergänge vom stationären Zustand in Grenzzykel und letztlich nichtperiodisches Verhalten unter Änderung eines Parameters fand. Eine Darstellung im 2D-Phasenraum zeigte chaotische Attraktoren, die mehrere breite Bänder aufwiesen (Schm 80).

In der vorliegenden Arbeit wurden ebenso Versuche unternommen, um mögliche Bifurkationspunkte beim Übergang der Oszillationsmuster festzustellen. In Kap. 4 wurde dazu bereits angemerkt, dass ein einfaches periodisches Muster immer sehr schnell in eines mit Selbstähnlichkeit übergeht, d.h. die Dynamik der Reaktion reagiert sehr sensibel auf eine leichte Änderung der äusseren Parameter. Aus diesem Grunde wurden langwierige Versuche unternommen, in denen

entweder der Kontrollparameter Temperatur oder die CO-Konzentration sehr langsam variiert wurde. Von den erhaltenen Oszillationsmustern wurden anschliessend Fourie-Analysen gemacht.

Hier soll zunächst ein Versuch geschildert werden, dessen Zeitserien teilweise schon in Abb. 30 dargestellt sind. Die Attraktoren zu den Temperaturen 223°C, 203°C, 168°C und 164°C sind in Abb. 50 mit einer Intervallbreite von jeweils 1 Stunde wiedergegeben. An dem Attraktor bei 223°C erkennt man deutlich eine Unterteilung in zwei verschiedene Amplitudenlängen, die zudem unterschiedlich steile Einbrüche aufweisen, was aus der Aufspaltung der beiden Umläufe in verschiedene Raumrichtungen ersichtlich ist. Letzteres ist leichter in Abb. 51 anhand der 2D-Projektion, bzw. an einer 3D-Abbildung mit einem Tau von 8 Sekunden zu erkennen, wo sich eine unterschiedlich starke Verzerrung der beiden Bänder bemerkbar macht.

Der Attraktor bei 203°C weist wieder den charakteristischen Breitbandbereich mit einem erkennbaren Dichteunterschied der kurzen Amplituden, sowie einer leichten Verzerrung der grossen Amplituden auf. Diese ist bei 168°C in einen, hier nur durch die leichten Oszillationen nahe des Nullpunktes erkennbaren Haltepunkt übergegangen, und weist eine weitere Ausbildung eines anderen Niveaus in der Mitte des Attraktors auf. Die voll ausgebildeten Oszillationsniveaus sind schliesslich bei 164°C zu erkennen. Deutlich wird in den letzten beiden Darstellungen auch, dass die Umsatzeinbrüche immer auf die gleichen Niveaus abfallen, und beim Zünden aus diesen umsatzschwächsten Zuständen heraus eine Verzögerung beim 2. Niveau erfahren. Vergleicht man die Einlaufcharakteristik der Umsatzeinbrüche bei verschiedenen Temperaturen anhand der Abbildungen, so zeigen sie alle einen ähnlichen Verlauf auf. Damit sollte nochmals deutlich gemacht werden, dass mit einer Phasenraumdarstellung eine detaillierte Auswertung der Zeitserien wesentlich erleichtert wird.

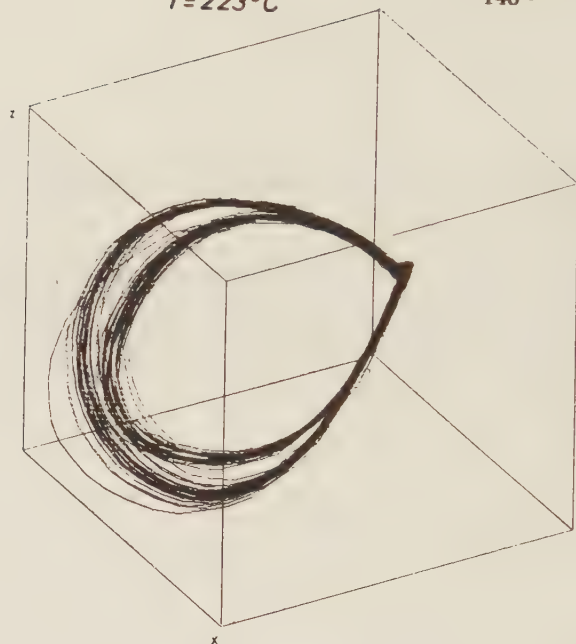
Der Übergang zwischen diesen Strukturen wurde allerdings über wesentlich kleinere Temperaturänderungen als hier dargestellt untersucht. Der Versuch wurde bei einer Temperatur von 333°C und einer konstant gehaltenen CO-Konzentration von 0,37 Vol% gestartet, und eine sukzessive Temperaturänderung von 5-2°C nach jeweils 22 Stunden vorgenommen.

Dabei traten winzige Oszillationen erst ab 246°C auf, die sich bis zu einer Temperatur von 219°C durch ein einfaches periodisches Muster auszeichneten, und danach sehr schnell in Fraktaleinheiten übergingen. Dies geht auch aus den in Abb. 52 gezeigten Fourier-Analyse hervor. Sie wurden jeweils mit einer Intervallbreite von 1024 Sekunden durchgeführt und sind in einer linearen Auftragung des Amplitudenquadrates gegen die Frequenz in Schwingungen pro Minute dargestellt. Die Genauigkeit der Spektren richtet sich nach der Anzahl der bis zu 511 vorwählbaren Harmonischen des zu analysierenden Grundintervalls, mit der die Originaloszillationen angepasst werden können. In diesen Darstellungen wurden jeweils 150 Harmonische verwendet, da eine grössere Genauigkeit in Anbetracht der Vielzahl an erhaltenen Frequenzen keinen grösseren Informationswert liefert.

In Abb. 52 kann die mehr oder weniger stark ausgeprägte Periodizität

$T=223^{\circ}\text{C}$

- 146 -



$T=203^{\circ}\text{C}$

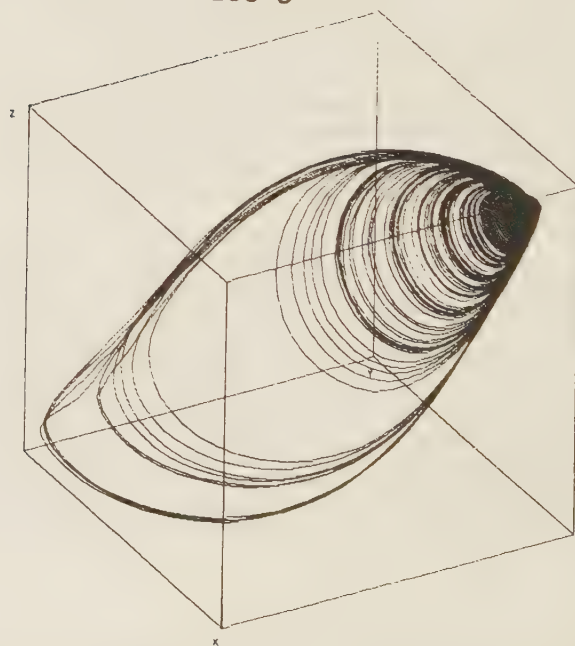
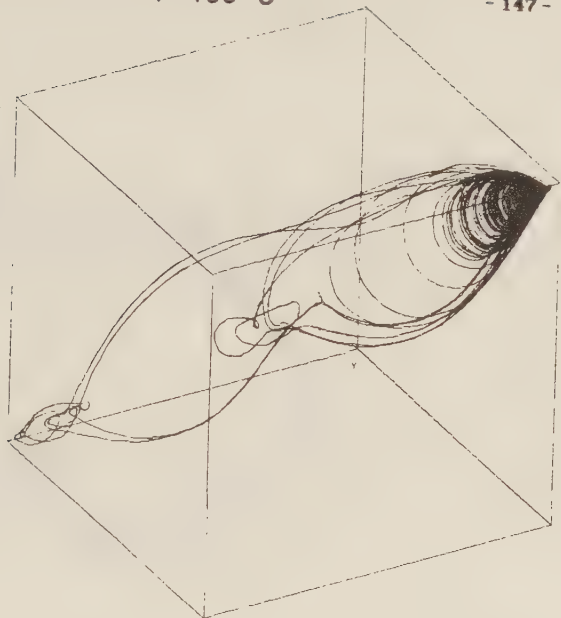


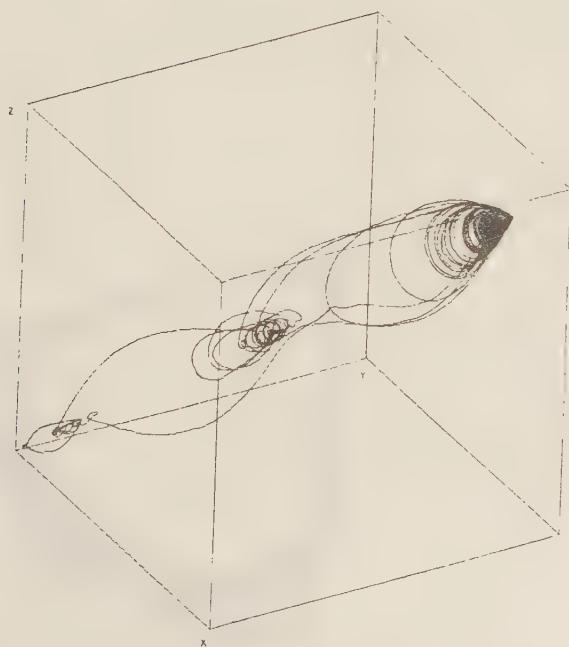
Abb. 50) 3D-Darstellung zu den Zeitserien aus Abb.30
(aus der folgenden Seite)

$T = 168^{\circ}\text{C}$

- 147 -



$T = 164^{\circ}\text{C}$



2 - D - Projektion

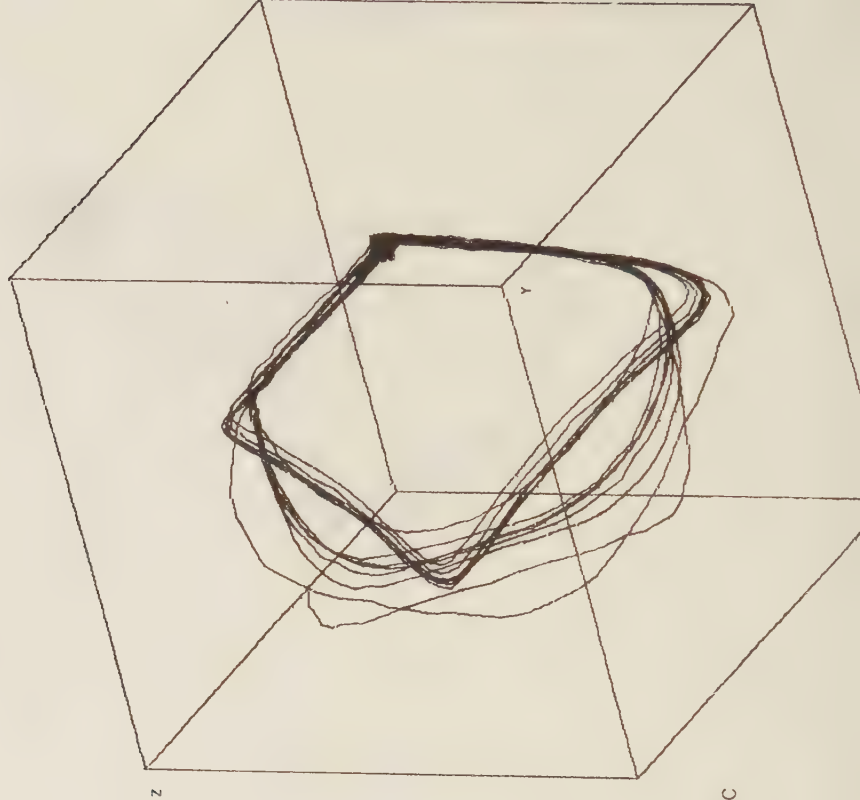
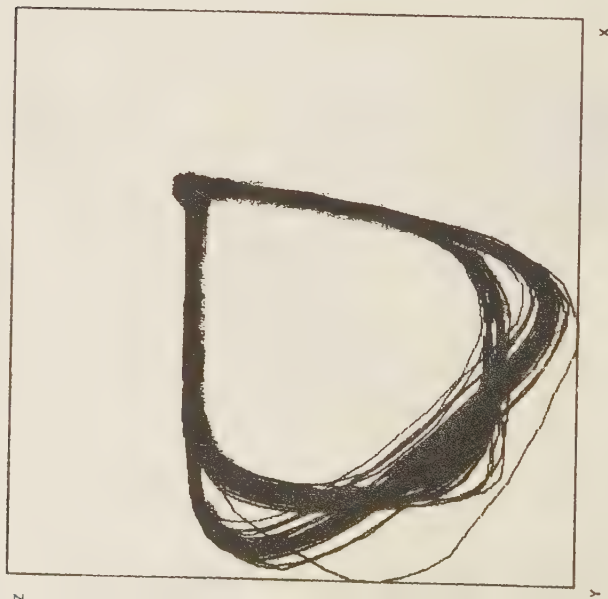


Abb. 51) 2D-Projektion des Attraktors aus Abb. 50 bei $T_0 = 223^\circ\text{C}$ und seine 3D-Darstellung bei einem τ von 8 Sekunden

besonders gut bei den Temperaturen 234-228°C aus der Existenz einer Grundfrequenz der Oszillationen und ihrer n-fachen abgelesen werden, wobei n bis zu 6 annehmen kann ($T_0=234^\circ\text{C}$). Die Grundfrequenz f_1 kann hier leicht über ein Abzählen der dargestellten Harmonischen des Messintervalls erfolgen, deren Wert multipliziert mit 0.058 die Zahl der Schwingungen pro Minute ergibt, z.B. bei 234°C mit $x=6$ 0.348 Schwingungen pro Minute. Der Einfachheit halber wird hier die Grundfrequenz in der Anzahl der Harmonischen angegeben, die jeweils mit dem obigen Wert zu multiplizieren ist.

Die Grundfrequenz verschiebt sich mit sinkender Temperatur zu immer höheren Werten, von 6 nach 12, bis bei 223°C eine Aufspaltung in zwei dicht beieinander liegende Frequenzen von $f_1=13$ und $f_2=17$ neben deren Vielfachen zu erkennen ist. Bei 223°C sind, trotz der, in der Attraktordarstellung sichtbaren Aufspaltung der Amplituden nur eine Frequenz bei 14 und deren Vielfache zu vorhanden. Ab 219°C können erneut zwei Frequenzen bei $f_1=15$ und $f_2=18$, deren Linearkombinationen sowie Subharmonische erkannt werden. Diese beiden Frequenzen verschieben sich bei 216°C zu $f_1=17$ und $f_2=21$ und ihren Kombinationen, und gehen bei 213°C trotz der ausgeprägten Fraktalstruktur in nur eine starke Frequenz bei $f_1=24$ und mehrere weniger intensive über.

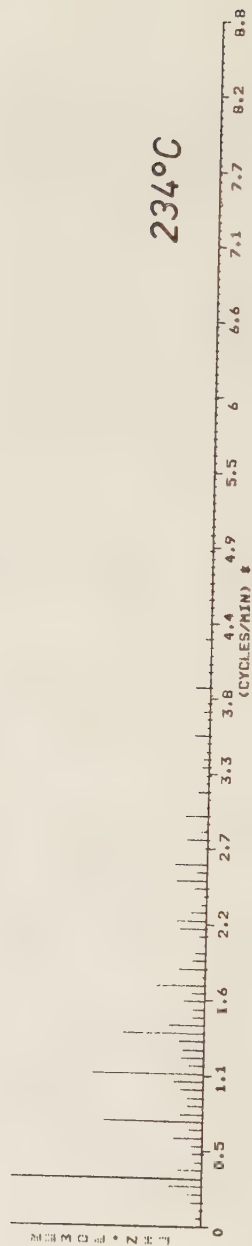
Bei einer weiteren Temperaturniedrigung zeigen sich danach allerdings zahlreiche Frequenzen, wie es bei 203°C zu sehen ist, wo eine Zuordnung zu Grundfrequenzen nicht mehr möglich ist. Dabei ergeben auch unterschiedliche Ausschnitte einer Zeitserie aufgrund der schwankenden Perioden immer leicht verschiedene Spektren, so dass die Oszillationsmuster als chaotisch angesehen werden können.

Der Anstieg der Frequenzen bei sinkender Temperatur ist in Abb. 53 zusammengefasst. Insgesamt scheinen diese Versuche immer noch zu grob angelegt worden zu sein, um eine genauere Analyse der Bifurkationspunkte zu ermöglichen. Dazu müsste allerdings eine noch empfindlicher regelbare apparative Ausstattung vorhanden sein.

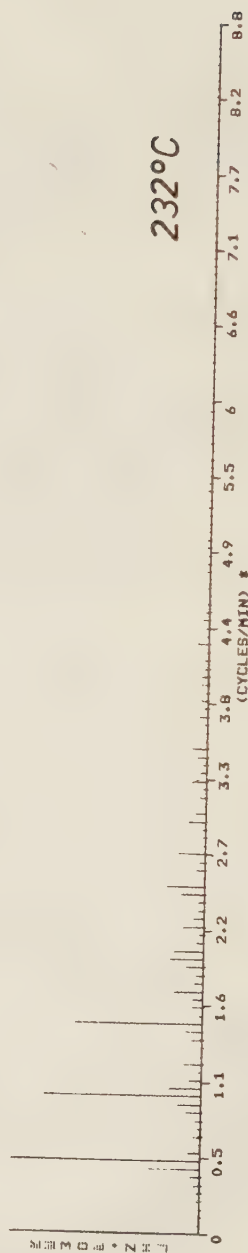
Wenn auch über die Fourier-Analyse kaum Hinweise für die Lokalisierung der Bifurkationspunkte zu erhalten sind, so soll doch von einem weiteren Versuch zu dieser Frage berichtet werden, in dem charakteristische Veränderungen schon aus der Zeitserie zu ersehen sind (s. Abb. 54). Hier wurde als Kontrollparameter sehr langsam die CO-Konzentration bei einer Temperatur von 220°C erhöht, d.h. in einem Bereich, wo die komplexen Sägezahnmuster kaum noch auftreten und ein langsamerer Übergang der verschiedenen Strukturen angenommen wurde.

Die Änderung der Amplituden in diesem Versuch wurde bereits in Abb. 21 dargestellt. Die CO-Konzentrationserhöhung erfolgte von 0,17 Vol% bis 3,4 Vol% in 22 Schritten nach meisten ca. 22 Stunden Laufzeit. Gerade wahrnehmbare Oszillationen traten dabei ab einer Konzentration von 0,275 Vol% auf, deren Amplitude sich bei zunehmender Konzentration vergrösserte und einfache Grenzyklen aufwies. Mit verstärkter Eduktvorgabe machte sich ab 0,72 Vol% eine leichte Variation der Amplitudenhöhen bemerkbar, deren Streubreite immer grösser wurde, bis diese sich ab einer Konzentration von 1,09 Vol% zu einem stetigen Wechsel von einer kleinen zu einer grossen Amplitude wieder

FFT RESULTS: POWER SPECTRUM



232°C



228°C

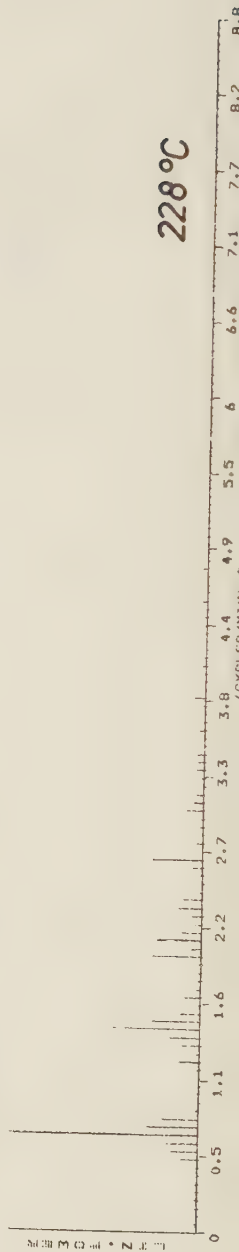


Abb. 52) Powerspektren der Fourier-Analysen bei sukzessiver Erniedrigung der Temperatur, Intervallbreite 1024 Sek. (s. auch folgende Seiten)

FFT RESULTS: POWER SPECTRUM



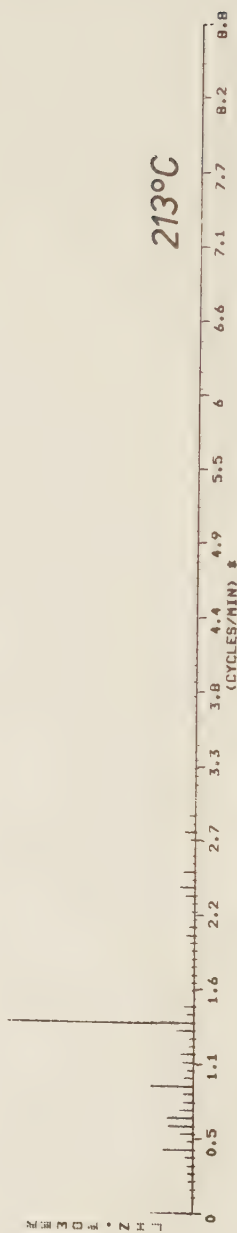
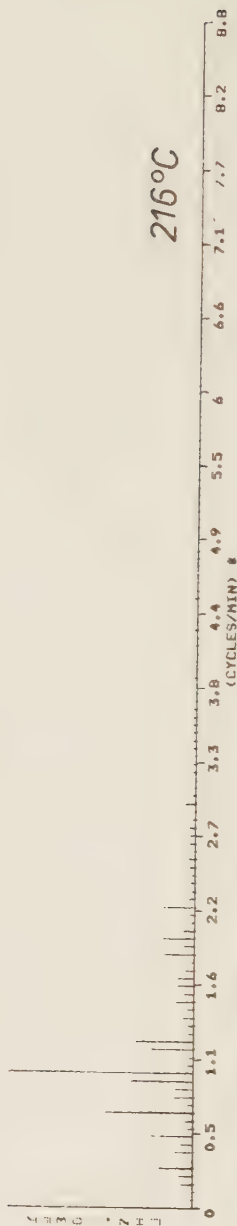
FFT RESULTS: POWER SPECTRUM



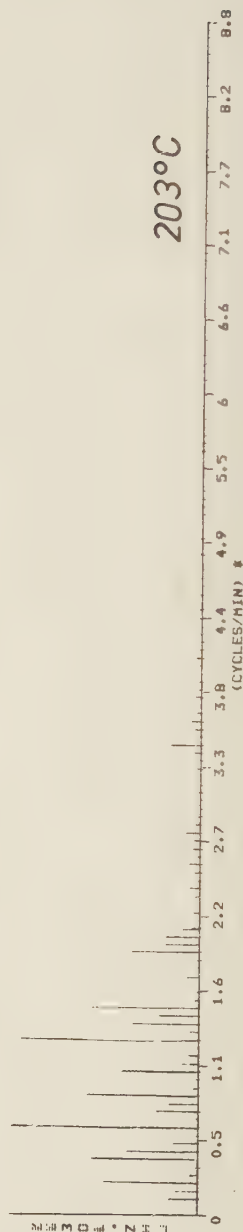
FFT RESULTS: POWER SPECTRUM



FFT RESULTS: POWER SPECTRUM



FFT RESULTS: POWER SPECTRUM



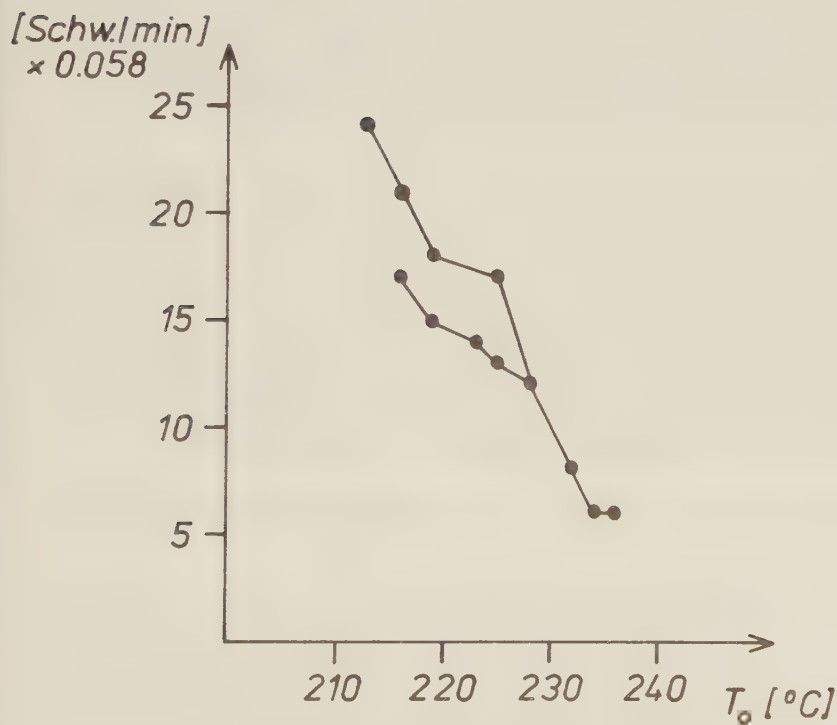


Abb. 53) Änderung der Grundfrequenz der Powerspektren in Abhängigkeit von der Temperatur

zusammengezogen.

Dieses allmähliche Auftreten einer zweiten, kleineren Amplitude mit steigender Konzentration hielt sich vorerst unter konstanten Bedingungen immer nur im Anfangsbereich der Zeitserie, d.h. nach jeweils 16 Stunden Laufzeit waren die kleinen Amplituden spätestens wieder vollständig verschwunden bei Aufrechterhaltung der ungefähren Periodenlänge.

Bei weiter steigender Konzentration nimmt nun jedoch die Anzahl der kleinen Amplituden im Verhältnis zu den grossen immer mehr zu, die jetzt auch über die gesamte Laufzeit erhalten bleiben, bis sie diese ab 2,08 Vol% in die Minderheit verdrängt haben. Ab jetzt kehrt sich das Verhältnis um, d.h. die kleinen Amplituden sind anfangs alleinig vertreten, und grosse Peaks treten erst zu immer späteren Laufzeiten auf. Eine Untersuchung der Anzahl an kleinen Peaks, die auf einen grossen folgen, liess oberhalb von 1,48 Vol% CO keine systematische Abfolge beider mehr erkennen, d.h. das Verhältnis von einem grossen Peak zu einem kleinen änderte sich immer mehr dahingehend, dass auf einen Grossen zwischen 2-7 oder mehr kleine in unregelmässiger Abfolge auftraten.

Als Zeitserie dargestellt ist dieses Verhalten in Abb. 54, und die Aufspaltung der Amplituden findet in Abb. 55 durch das anfängliche Anwachsen der Breite und anschliessende Übergehen in zwei Bänder der Attraktoren seinen Ausdruck. Die Ausdehnung der Trajektorie im Würfel ist dabei quantitativ untereinander vergleichbar und wurde von jeweils einem Intervall von einer Stunde aufgenommen.

Oberhalb einer Konzentration von 2,56 Vol% CO setzte die Oszillation erst nach stets länger werdenden Anlaufzeiten ein, wobei zunächst kleine Peaks und später erst die grossen Amplituden folgten. So fand die erste kleine Oszillation bei 2,56 Vol% nach 0,2 Std., die erste grosse nach 1,6 Std. statt. Bei 2,88 Vol% CO trat der erste kleine Peak erst bei 0,5 Std., der erste grosse nach 2,7 Std., bei 3,16 Vol% CO der erste kleine nach 0,6 Std. und der erste grosse nach 3,2 Std. und bei 3,4 Vol% war die erste kleine Amplitude erst nach 1,3 Std. und die erste grosse nach 4,9 Std. zu vermessen.

Mit dem verzögerten Einsatz der Oszillationen ging ausserdem eine Verzögerung im Start der Reaktion nach Zugabe der CO-Konzentration einher, die anfangs nach 6 Sekunden, bei hoher Konzentration jedoch erst nach 88 Sekunden eine CO₂-Entwicklung aufwies.

Die Fourier-Analysen zu diesen Oszillationsmustern sind wenig aussagekräftig, da zwar bei niedrigen Konzentrationen die Periodizität durch das Auftreten einer Frequenz und ihrer Vielfachen wiedergespiegelt wird, durch das immer stärker werdende Schwanken der Periode jedoch sehr bald ein Spektrum mit einer sehr grossen Anzahl an Frequenzen auftritt. Dieses kann weder als ein weisses Rauschen, noch als ein charakteristisches chaotisches Spektrum deterministischer Attraktoren eingeordnet werden, sodass eine Interpretation hier nicht möglich ist.

Diese Messreihe sollte hier nur deswegen erwähnt werden, da unter den gewählten Reaktionsbedingungen offenbar ein sehr langsames Einstellen eines stationären Zustandes und ein charakteristisches Verhalten der

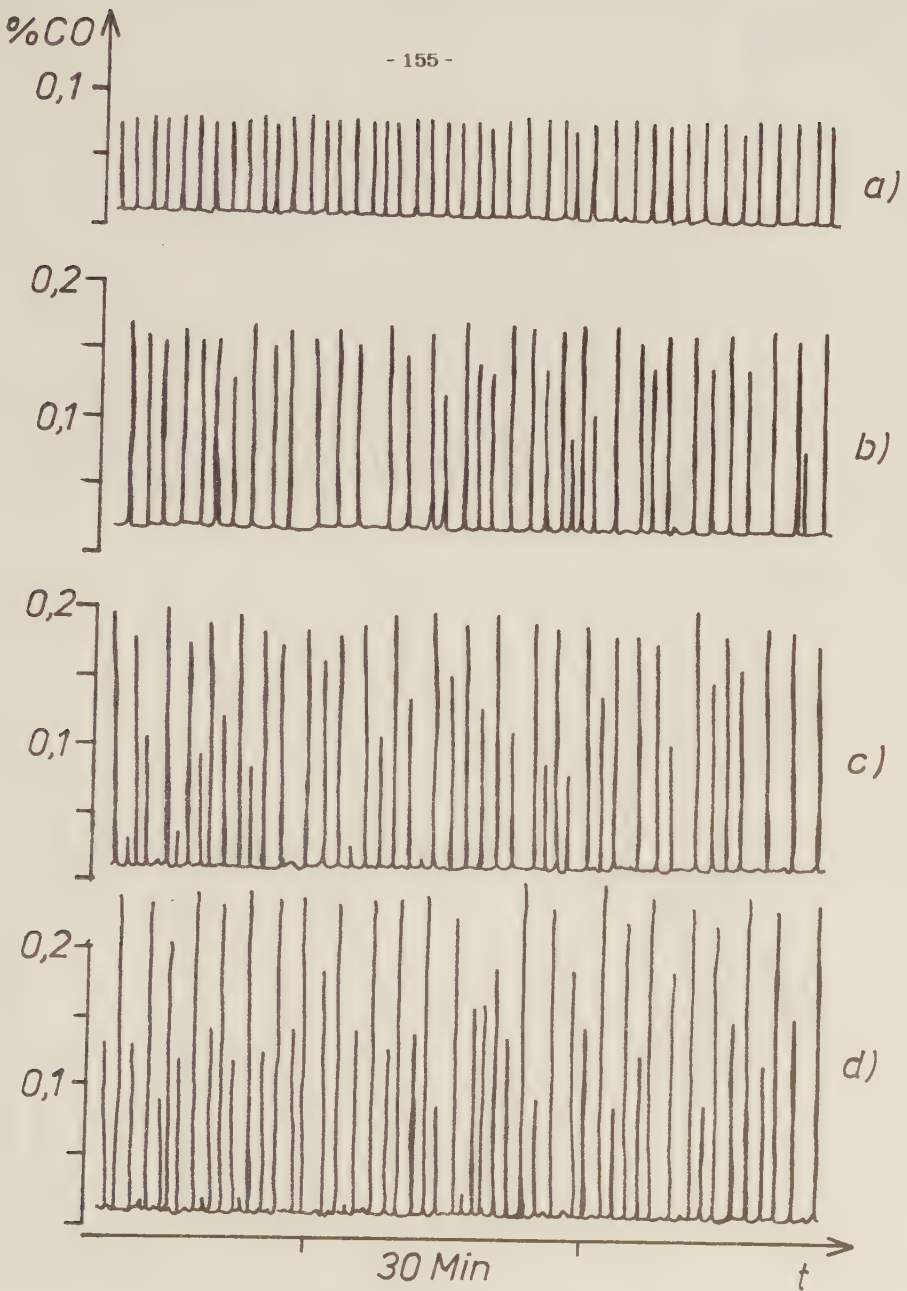
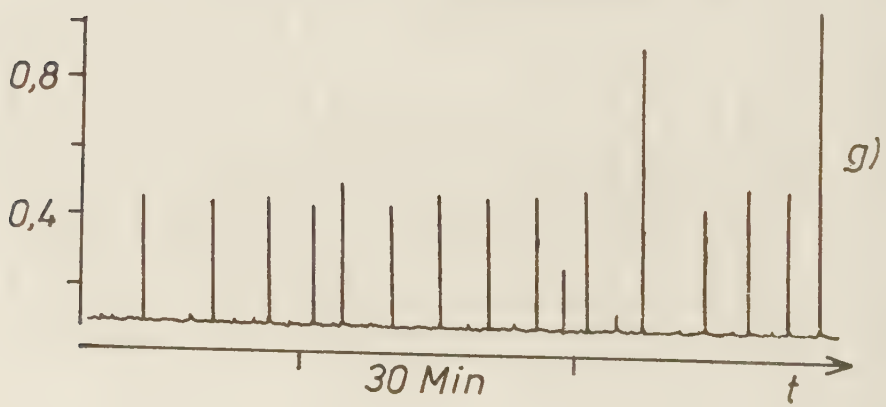
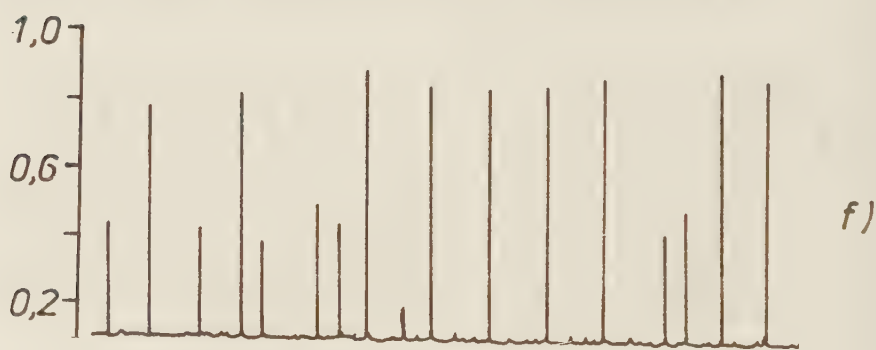
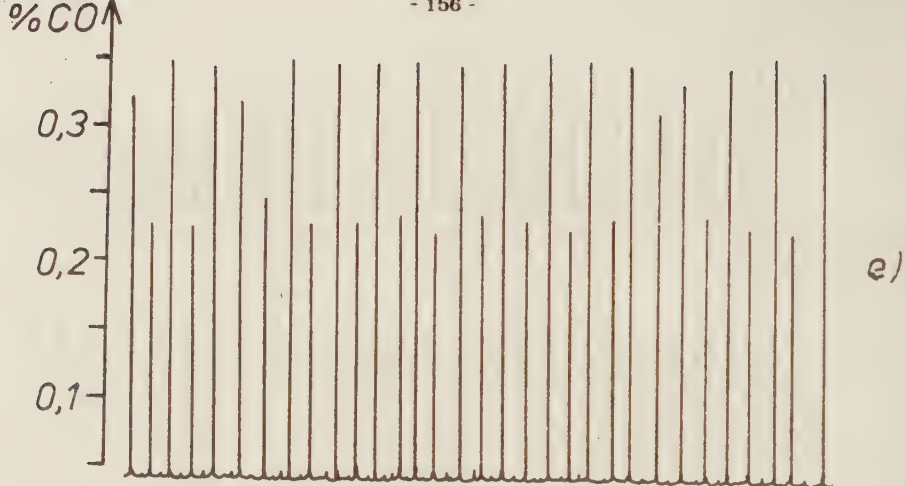


Abb.54) Änderung des Oszillationsmusters in Abhängigkeit von der CO-Konzentration an Katalysator A bei $T_0=220^\circ\text{C}$, 20 mg a) 0,62 Vol%, b) 0,80 Vol%, c) 0,89 Vol%, d) 1,00 Vol%, e) 1,09 Vol%, f) 2,08 Vol%, g) 2,56 Vol% (s. auch folgende Seite)



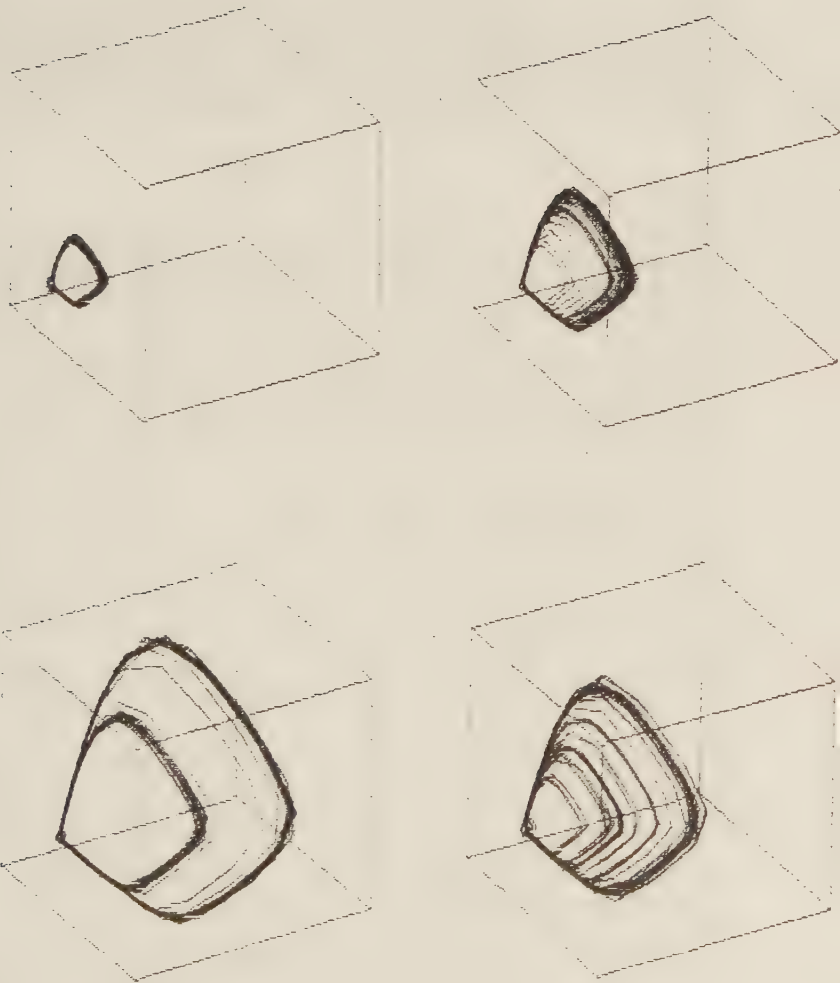


Abb. 55) Entwicklung der Bandstruktur der Attraktoren bei langsamer Erhöhung der CO-Konzentration

Oszillationsmuster nach einer Störung auftritt. Dies könnte darauf hindeuten, dass man sich hier sehr nahe an einem Bifurkationspunkt befindet, da dort das transiente Verhalten immer stärker ausgeprägt auftritt. Möglicherweise können mehrere Strukturübergänge bei einer etwas niedrigeren Reaktortemperatur erhalten werden, die jedoch grösser als 210°C sein sollte, da hier in einem ähnlichen Versuch wieder ein schneller Übergang zum fraktalen Muster festgestellt wurde.

6.3 Die Poincare-Abbildung und ihre Anwendung

Bisher wurde gezeigt, dass man mit Hilfe der Phasenraumdarstellungen einen guten Zugang zu einer optischen Analyse des Oszillationsmusters und in Verbindung mit der Fourier-Analyse Hinweise für die Übergänge zum Chaos bekommt. Mit der letzten Methode konnten chaotische Muster nicht genauer voneinander unterschieden werden, und auch die Phasenraumabbildung liefert lediglich anhand von breiten Bändern im Attraktor eine qualitative Aussage zur Stärke des Chaos. Für eine quantitative Analyse gerade chaotischer Attraktoren wurden weitere Verfahren entwickelt, die jedoch in ihrer Anwendung auf experimentelle Daten mit Schwierigkeiten verbunden sind.

Die Grundlage zu diesen Verfahren entwickelte Lorenz, der eine Besonderheit in dem chaoszeugenden Lösungsverhalten in einem, dem Poincare Differentialgleichungssystem ähnlichen System beobachtete. Und zwar ergab sich bei einer Auftragung der Amplituden aufeinanderfolgender Oszillationen gegen die jeweils vorangehende eine zweidimensionale Abbildung des ursprünglichen Attraktors, die durch eine glatte Funktion angepasst werden konnte. Diese bildete die Vorlage für die Berechnungen der schon erwähnten logistischen Funktion. Da diese nichts anderes beschreibt als das Übergangsgesetz der Abfolge der Amplituden in einem chaotischen Attraktor, erfolgte in weiteren Arbeiten die Einteilung von Attraktoren in einfache oder chaotische anhand der Existenz einer derartigen Übergangsfunktion.

Nach Li und Yorke (Li 75, zit. nach Rös 76) ist die Existenz von Chaos in dem Moment sehr wahrscheinlich, wenn die Funktion die Periode drei zulässt. Das bedeutet, dass ab eines bestimmten Anfangspunktes in dem normierten Einheitsintervall der Funktion durch eine graphische Iteration zwei Aufwärtsbewegungen und eine Abwärtsbewegung möglich sind, wobei der Endpunkt unterhalb des Startwertes auf der Funktion zu liegen kommt. Auf diese Art haben Olson und Degn 1977 zum ersten Mal einen chaotischen Attraktor in einer Enzymoxidationsreaktion nachgewiesen (Ols 77).

Eine quantitative Angabe der Chaotizität der Attraktoren kann über diese Übergangsfunktion durch Berechnung des grössten Ljapunov-Exponenten erfolgen. Er beschreibt die Sensitivität des Verlaufs der Trajektorien von den Anfangsbedingungen, indem er ein Mass für die mittlere exponentielle Konvergenz von nah beieinander gestarteten Trajektorien auf den Attraktor zu, bzw. ihre mittlere exponentielle Divergenz vom Attraktor weg darstellt. Ein Attraktor wird prinzipiell durch so viele Ljapunov-Exponenten beschrieben, wie er Dimensionen zur Einbettung in einen Phasenraum benötigt. Liegt ein chaotischer Attraktor

vor, so muss mindestens ein Exponent positiv sein. Der Wert des Exponenten bestimmt dabei den Grad des Chaos.

Bei den, in einen 3D-Phasenraum einbettbaren, einfachen chaotischen Attraktoren kann der grösste Ljapunov-Exponent aus dem Mittelwert der Steigung der Übergangsfunktion im Intervall x berechnet werden nach:

$$\lambda = \lim_{K \rightarrow \infty} \frac{1}{K} \sum_{i=1}^K \ln \left| \frac{df}{dx} \right|_{x_i}$$

Von Packard et al (Pac 80) wurde diese These experimentell über einen Vergleich der Berechnung der Exponenten aus dem 3-Variablen Rössler-System und einer identischen Rekonstruktion aus einer Variablen über den Verlauf benachbarter Trajektorien sowie über die Konstruktion einer Übergangsfunktion bestätigt.

Eine Anwendung dieser Berechnungen auf chemische Experimente erfolgte sehr bald von Hudson und Mankin anhand chaotischer Zeitserien, die bei der BZ-Reaktion erhalten wurden (Hud 81, Man 82). Die Poincare-Abbildung kann dabei aus einem sog. Poincare-Schnitt konstruiert werden. Ein Schnitt wiederum wird erzeugt, indem alle Punkte des Attraktors abgebildet werden, die in einer zuvor festgelegten Richtung eine definierte Schnittfläche durchstossen. Dadurch erfolgt die Verminderung des Phasenraumes um eine Dimension. In der Poincare-Abbildung werden die aufeinanderfolgenden Durchtrittspunkte wie oben beschrieben gegeneinander aufgetragen, und ergeben, solange es sich um einen niedrig dimensionierten, chaotischen Attraktor handelt eine Punktfolge, die durch eine stetige, gekrümmte Funktion angepasst werden kann. Eine stochastische Zeitserie sollte in dieser Abbildung eine zufällige Verteilung der Abbildungspunkte ergeben.

Die Festlegung der Schnittfläche sollte dabei prinzipiell beliebig sein, stösst jedoch gerade in realen Experimenten aufgrund von einem immer existenten Rauschanteil auf eine Begrenzung in der Auswertbarkeit. Deshalb sollte der Schnitt dort erfolgen, wo die Durchtrittspunkte am Weitesten voneinander entfernt liegen und der experimentelle relative Fehler am kleinsten ist (Sha 81).

Durch dieses Vorgehen konnten Hudson und Mankin eine Übergangsfunktion erhalten, aus deren mathematischer Anpassung ein positiver Ljapunov-Exponent berechnet werden konnte. Sie weisen jedoch darauf hin, dass die Berechnung der Exponenten sehr stark von den Parametern der gefitteten Kurve abhängen, d.h. leichte Änderungen in der Steigung der Kurve können zu ganz anderen Exponenten bis hin zu negativen Werten führen, die wiederum charakteristisch für periodische Attraktoren sind. In dieser Hinsicht scheint die quantitative Auswertung experimenteller Daten über die Ljapunov-Exponenten nicht sehr aussagekräftig zu sein.

Die oben genannten Autoren beschreiben einen weitere Möglichkeit, diese Exponenten zu bestimmen (Man 82). Da für periodische Vorgänge eine Poincare-Abbildung stets eine begrenzte Anzahl von Punkten aufweist bzw. bei Auftragung der maximalen Amplitude einer Periode sogar nur ein

Abbildungspunkt auf der Diagonalen liegt, kann eine Berechnung der Ljapunov-Exponenten nicht aus dem stationären Zustand dieser Oszillationen erfolgen. Die Autoren erzeugten deshalb eine Übergangsfunktion, indem sie die durch eine äussere Störung erhaltenen Änderungen der Amplituden verfolgten.

Im periodischen Fall ergab sich nach einer anfänglichen Auslenkung der Amplituden ein schrittweises Einlaufen auf den ursprünglichen Abbildungspunkt. Aus der erhaltenen Verbindungslinie berechneten sie den Ljapunov-Exponenten aus der Steigung der Kurve im Schnittpunkt mit der Diagonalen. Ähnlich konnte auch der Exponent für die chaotische Bewegung ermittelt werden: die Systembedingungen wurden so vorgewählt, dass sich die Oszillationen kurz vor dem Bifurkationspunkt von einer periodischen zu einer chaotischen Trajektorie befanden. Eine leichte Störung der Bedingungen bewirkte ein Divergieren von der 45°-Linie und die Berechnung erfolgte analog.

In den eigenen Experimenten wurde ebenso der Versuch gemacht, über die Poincare-Abbildung mehr Information über vorrangig die chaotischen Oszillationen zu erhalten. Als Schnittebene durch den Attraktor wurde zunächst die Y-Z-Ebene an einem vorgegebenen Wert der X-Achse gewählt. Dieses Vorgehen stiess auf Schwierigkeiten, da, wie aus den 2D-Projektionen der Attraktoren in Abb. 48 bzw. 51 leicht zu erkennen ist, die Erfassung aller Umlaufbahnen der Trajektorie nur in einem Bereich möglich ist, wo diese sehr dicht beieinander liegen. Daraus ergibt sich eine mehr oder weniger flächige Poincare-Abbildung, aus der eine Auflösung der Struktur durch den grossen experimentellen Fehler nicht mehr möglich ist.

Da aus den Attraktordarstellungen ersichtlich war, dass die Attraktoren sich entlang der Würfel diagonalen ausdehnen, sollte ein Schnitt entlang dieser Achse die grösste Spreizung der Trajektorien durchtrittspunkte ergeben. Die Entwicklung der Software erfolgte dabei derart, dass eine frei wählbare Rotation der Schnittfläche um die Diagonalachse relativ zum eingebetteten Attraktor möglich ist. Über diese beiden Methoden sollte für jeden Attraktor die Möglichkeit einer optimalen Konstruktion einer ebenen Schnittfläche gegeben sein. Für die hier untersuchten Oszillationsmuster erwies sich die in Z-Richtung des Würfels stehende Diagonalebene als die günstigste und wurde in allen folgenden Poincare-Schnitten verwendet.

In Abb. 57 wurden zunächst die Attraktoren dargestellt, deren identische Intervalle in Abb. 58 in der Poincare-Abbildung verarbeitet wurden. Während aus der Zeitserie in Abb. 56 besonders zwischen den ersten drei Intervallen bei CO-Konzentrationen von $t_1 = 0,29$, $t_2 = 0,32$ und $t_3 = 0,34$ Vol% nur sehr schwer eine Änderung des Oszillationsmusters zu erkennen ist, werden in Abb. 57 die leichten Unterschiede wesentlich leichter aufgelöst. Sehr schön ist hier der Übergang von einem Attraktor mit grosser Streubreite der längeren Amplituden in einen 4-Band-Attraktor zu sehen, der seinerseits schrittweise umgebildet wird zu einem Attraktor mit einem Breitband vorrangig im Bereich kleiner Amplituden. Die CO-Konzentration beträgt beim letzten Attraktor 0,49 Vol%. Der Versuch wurde bei einer Systemtemperatur von 200°C durchgeführt.

Die zugehörigen Poincare-Abbildungen zeigen nun nicht die Charakteristik der berechneten bzw. der, in der BZ-Reaktion für chaotisches Verhalten gefundenen



Abb. 5.6) Zeitserien der CO-Konzentrationsoszillationen bei $T_0 = 200^\circ\text{C}$ und
 $t_1 = 0.29 \text{ Vol\%}$, $t_2 = 0.32 \text{ Vol\%}$, $t_3 = 0.34 \text{ Vol\%}$ und
 $t_4 = 0.49 \text{ Vol\% CO}$

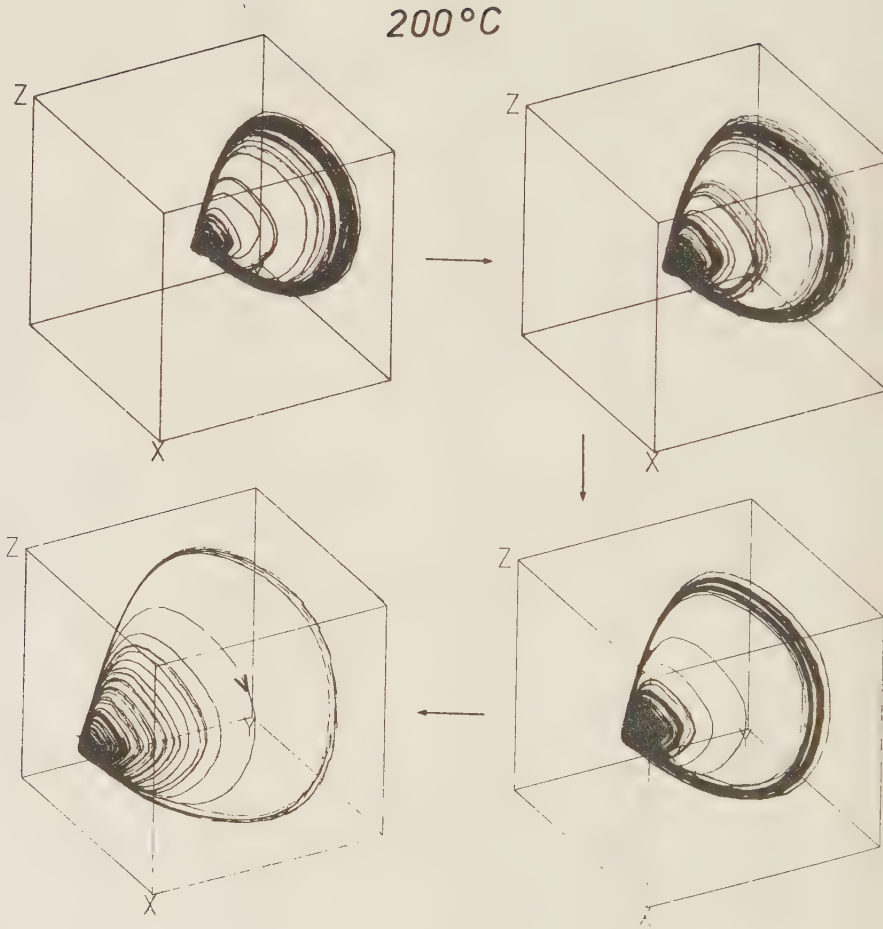


Abb. 57) 3D-Darstellung der Zeitserie aus Abb.56 mit einer Intervallbreite von 1800 Sekunden

POINCARÉ-ABBILDUNG

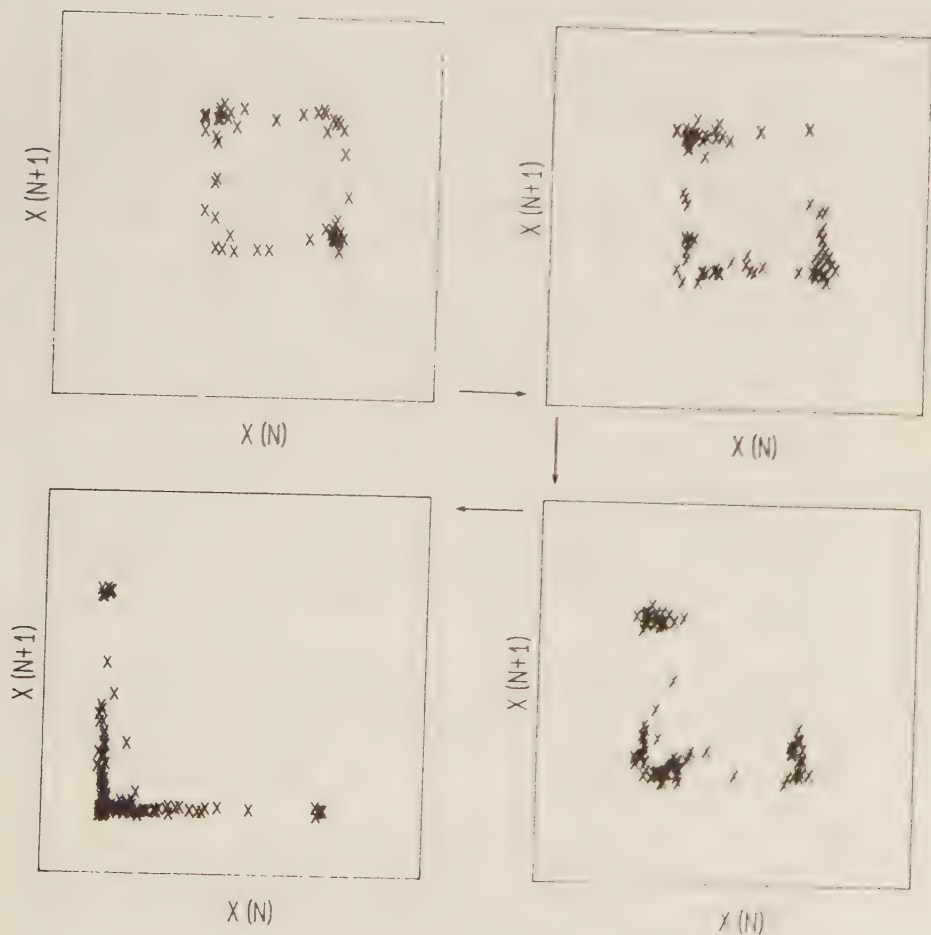


Abb. 58) Poincaré-Abbildungen der in Abb.57 dargestellten Attraktoren

Übergangsfunktion. Obwohl hier ganz deutlich keine statistische Verteilung der Abbildungspunkte zu erkennen ist, ist die Angabe einer determinierenden Übergangsfunktion nicht möglich. So existieren insbesondere bei hohen Konzentrationen (in der Abbildung links unten) zu einem bestimmten Wert $X(N)$ eine Vielzahl an möglichen Werten $X(N+1)$, so dass keine Vorhersagbarkeit für die Abfolge der Durchtrittspunkte möglich ist.

Untersucht man jedoch die Abbildungspunkte in ihrer zeitlichen Abfolge, wie es in Abb. 59 für einen Ausschnitt aus der Poincare-Abbildung unter Verbindung der aufeinanderfolgenden Punkte getan wurde, dann ergibt sich eine bestimmte Systematik: während bei kleinen CO-Konzentrationen am ehesten eine willkürliche Abfolge der Durchtrittspunkte vorhanden ist, erfolgt bei Erhöhung der Konzentration ein Übergang zu einer regelmässigeren Abfolge von einem kleinen zu einem grossen Peak, woraus eine Diagonalbewegung in dieser Abbildung resultiert. Bei stärkerer Ausbildung der Fraktale erfolgt ein Aufschaukeln der Amplitudenhöhen bis hin zu einem Grenzwert, ab dem ein Zurückwerfen auf kleine Werte stattfindet und der Prozess erneut beginnt.

Wenn diese Bilder mit den geschilderten Methoden der Chaostheorie auch noch nicht hinsichtlich einer Klassifizierung chaotischer Attraktoren zu interpretieren sind, so gestattet diese andere, graphische Art der Darstellung der Zeitserie ein Anknüpfen an das in Kap. 5 vorgestellte Oberflächenmodell zur Simulation der Nachbarschaftskopplungen: die Abfolge der Punkte in der Poincare-Abbildung kann jetzt als ein Hilfsmittel für die Erstellung der Spielregeln genutzt werden. In Abb. 60 ist z.B. die Spielsituation aus Abb. 46a) mit 21 Spielplätzen und einem Oszillationszentrum als Poincare-Abbildung aufgetragen. Sie ähnelt in ihrer prinzipiellen Form sehr stark der experimentell ermittelten Abbildung für die grösste CO-Konzentration bei 0,49 Vol% CO. Die Poincare-Abbildungen bei kleinerer Konzentration können über die Spielsituation in Abb. 46b) angenähert werden, wo die Existenz mehrerer Oszillationszentren simuliert wurde: je nach Phasenverschiebung Δt wird ein eher willkürlicher Umlauf der Abbildungspunkte (Abb. 60b, vergl. Abb. 58 links oben), oder eine wechselnde Abfolge von grossen und kleinen Amplituden (s. Abb. 60c, vergl. Abb. 58 rechts oben) erzielt.

Mit diesem Beispiel soll eine Andeutung davon gegeben werden, dass durch eine Auswertung der Poincare-Abbildungen, die einen leichteren optischen Zugang zu den Zeitserien erlauben, die Aufstellung und Variation von Spielregeln zum Oberflächenspiel möglich ist, welches wiederum Rückschlüsse auf die Kopplung der an den einzelnen Pd-Kristalliten stattfindenden Oxidations-Reduktionszyklen erlaubt.

Möglicherweise kann man darüber sogar Anhaltspunkte über die Art der Phasenverschiebung bei Existenz mehrerer Oszillationszentren erhalten, wie mit dem letzten Beispiel gezeigt wurde. Eine starke Begrenzung erfährt diese Vorgehensweise dadurch, dass sie trotz der Komplexität der Muster unter den angegebenen Bedingungen immer periodische Zeitserien mit einer endlichen Anzahl unterscheidbarer Abbildungspunkte erzeugt. Dieser Aspekt muss bei einer weiteren Entwicklung dieses Modells berücksichtigt werden. Dass möglicherweise eine genauere Erfassung der schrittweisen Änderung der chaotischen Attraktoren bei geänderter Systemtemperatur möglich wird, soll in Abb.

POINCARÉ-ABBILDUNG

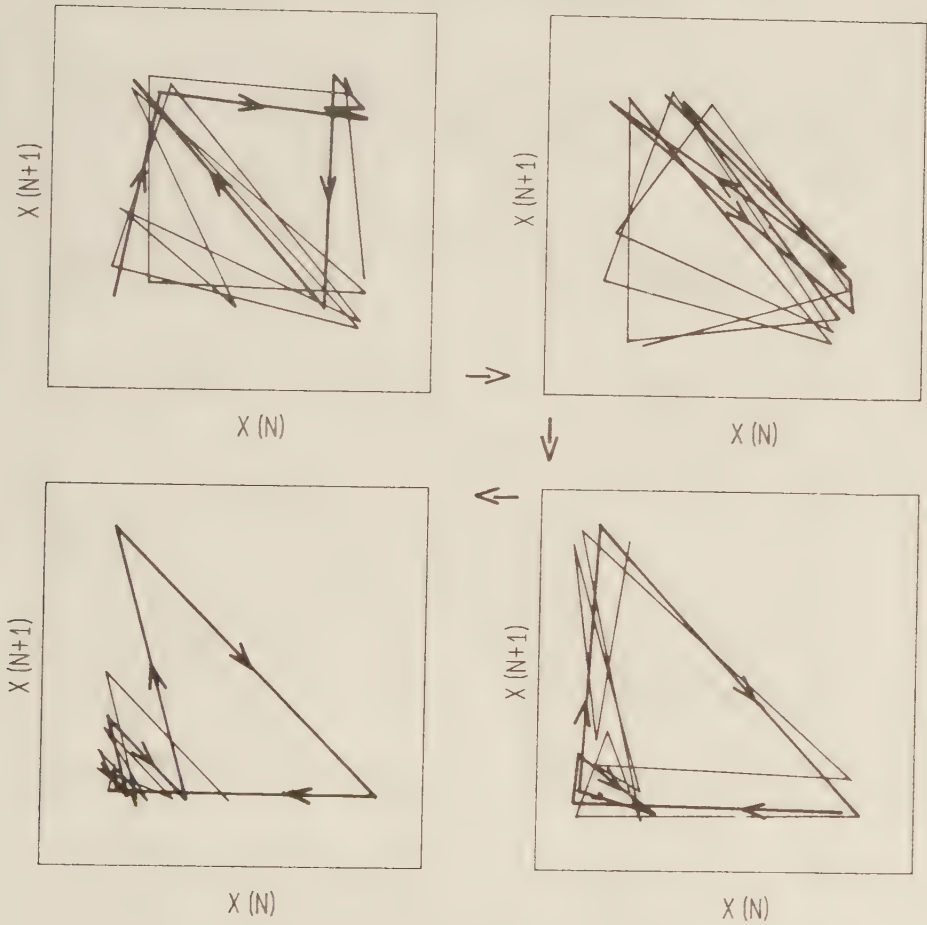


Abb. 59) Zeitliche Abfolge der Poincaré-Abbildungspunkte aus Abb. 58

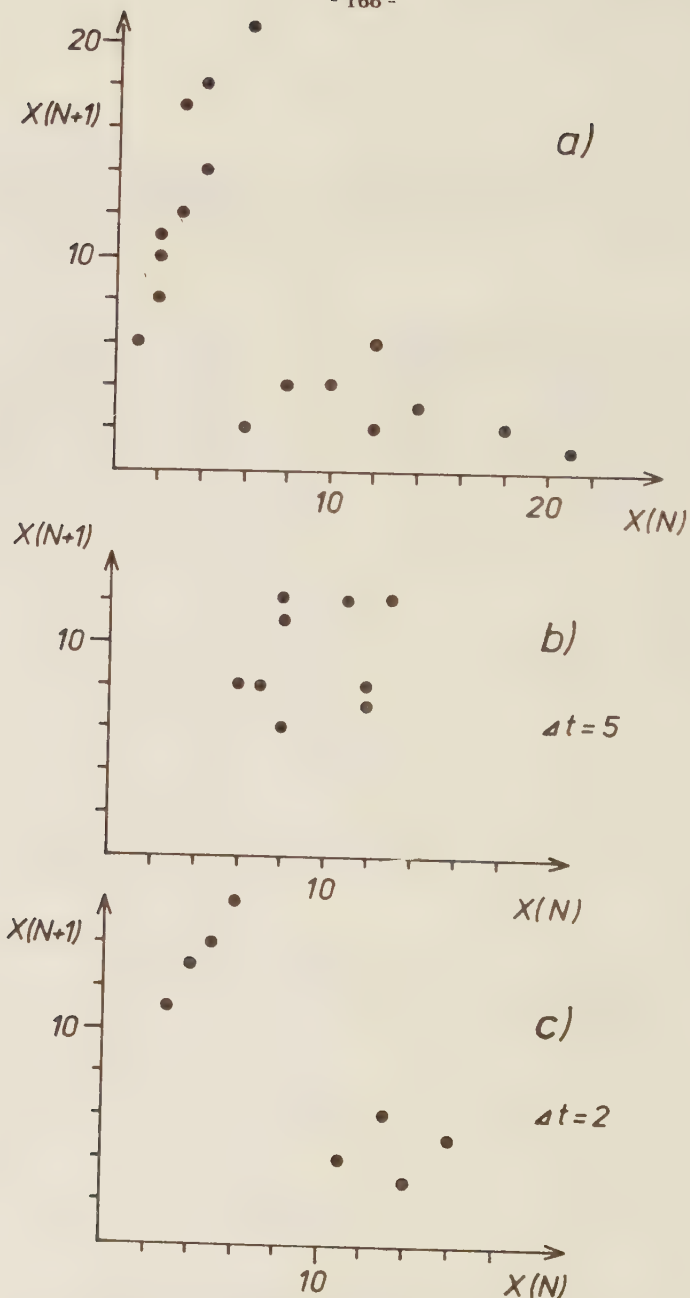


Abb. 60) Poincare-Abbildung zur Spielsituation aus Abb.46 mit 21 symbolisierten Pd-Kristalliten bei
a) einem Oszillationszentrum
b) zwei Oszillationszentren und einer Phasenverschiebung $\Delta t = 5$ Sekunden
c) bei zwei Oszillationszentren und $\Delta t = 2$ Sekunden

61/62 gezeigt werden. Hier wurden bei einer Temperatur von 210°C wiederum sukzessive die CO-Konzentrationen erhöht, und man erkennt an den verschiedenen Attraktoren eine noch deutlichere Ausbildung der Bandstruktur, die zeitweilig durch sehr scharfe Fenster unterteilt wird. Die Poincare-Darstellung weist dabei erneut den charakteristischen Übergang über eine fast geschlossene, quadratische Abbildung zu einer nahezu rechteckigen Kurve auf.

In Kap. 4.9 wurde von autonomen Strukturänderungen der Oszillationsmuster berichtet. Sie können auch so aufgefasst werden, dass anstelle eines äusseren Kontrollparameters hier die Änderung einer internen Variablen vorliegt, die die Übergänge in der Struktur provoziert. In der Nomenklatur der Attraktoren sollen hier Ausschnitte aus diesen Zeitserien ebenso als solche aufgefasst werden können, da das betrachtete Intervall klein gegenüber der Änderung in der Zeitskala der Oszillationen ist.

Bedient man sich der Attraktordarstellung, so kann daraus sehr übersichtlich und quantitativ z.B. das Aufweiten der Amplituden- und Periodenlängen studiert werden, wie es in Abb. 63 zu sehen ist. Die dargestellten Ausschnitte beziehen sich auf die in Abb. 23 eingezeichneten Intervalle der Zeitserie.

Sehr schön lassen sich jetzt auch die Änderungen der Strukturen, die in Abb. 24 zu sehen sind, in der Attraktordarstellung in Abb. 64 erkennen. In Abb. 64.1) ist ein Sprung auf ein anderes Umsatzniveau festgehalten, auf dem sich die Oszillationsstrukturen zu reproduzieren scheinen. Im weiteren Zeitverlauf findet hier jetzt der inverse Vorgang zu Abb. 63 statt, d.h. der Attraktor beginnt sich auf ein kleineres Gebiet im Phasenraum zusammenzuziehen. Der Übergang findet dabei über einen Breitbandattraktor zu einem nahezu 2-Bandattraktor statt. In Abb. 65 sind dazu sowohl die Poincare-Schnitte als auch die zugehörigen Abbildungen aufgetragen. Anhand der Schnitte erkennt man, dass die Durchtrittspunkte quasi eindimensional auf einer gekrümmten Linie entlanglaufen, d.h. der zugehörige Attraktor wird wahrscheinlich eine Dimension zwischen 2 und 3 aufweisen. Die Abbildungen zeigen jetzt den umgekehrten Vorgang auf, wie er bei der Erhöhung der CO-Konzentration zu verzeichnen war: die eher rechteckige Funktion zieht sich immer mehr auf eine Abbildung zusammen, in der ein Alternieren der Amplituden beobachtet werden kann. Das Anwachsen der Periodizität bei diesem Vorgang wird auch nochmal deutlich in Abb. 66, wo die Power-Spektren der Fourier-Analyse mit den zugehörigen Intervallen der Zeitserie zu sehen sind.

Als letztes Bild soll in Abb. 67 der Attraktor mit dem Sprung auf ein anderes Reaktionsniveau gezeigt werden, der in dieser anderen Aufsicht an den Lorenz-Attraktor erinnert.

Aus dem bisher Gesagten sollte deutlich geworden sein, dass zwar über die Darstellung der Zeitserien im dreidimensionalen Phasenraum sowie anhand der Fourier-Spektren die Existenz eines chaotischen Attraktors aufgezeigt werden konnte, der den Poincare-Abbildungen zufolge auch deterministischer Natur ist, dass jedoch eine Berechnung der Ljapunov-Exponenten aus den experimentellen Daten nicht möglich ist. Nun kann aber ein Mass für die Vorhersagbarkeit der Trajektorienverläufe und damit Chaotizität ebenso über die Dimensionalität der Attraktoren erhalten werden.

$T_0 = 210^\circ\text{C}$

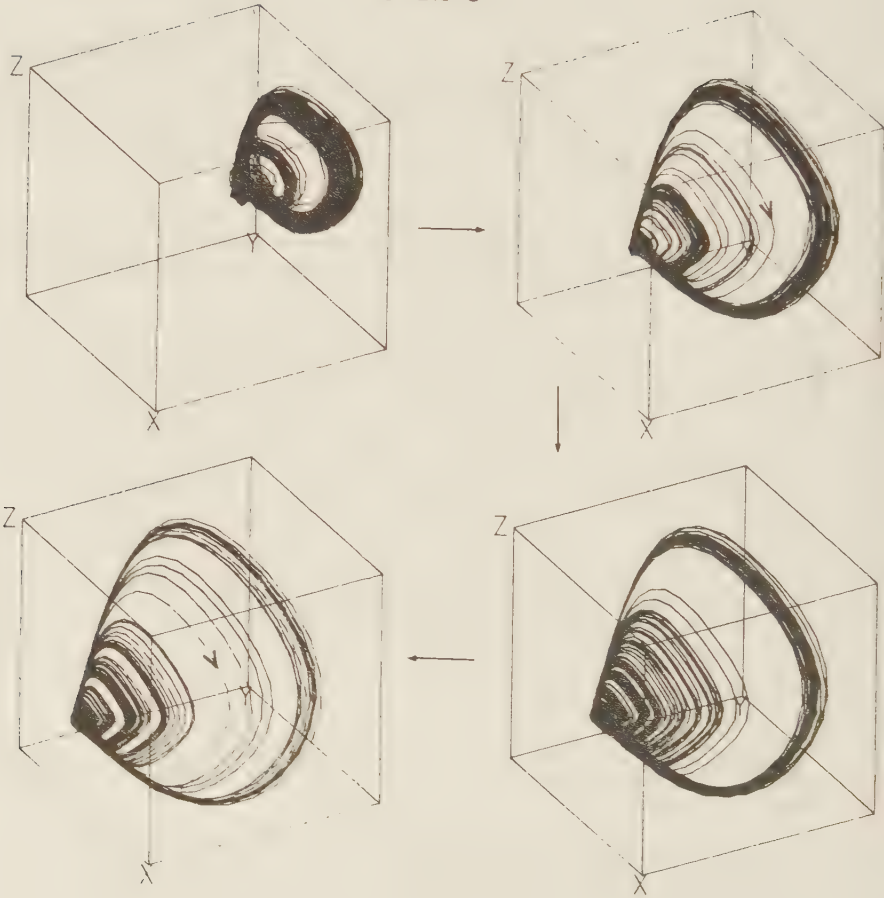


Abb. 61) 3D-Darstellung bei einer steigenden CO-Konzentration von a) 0,28 Vol%, b) 0,39 Vol%, c) 0,49 Vol% und d) 0,61 Vol% bei $T_0 = 210^\circ\text{C}$

POINCARÉ-ABBILDUNG

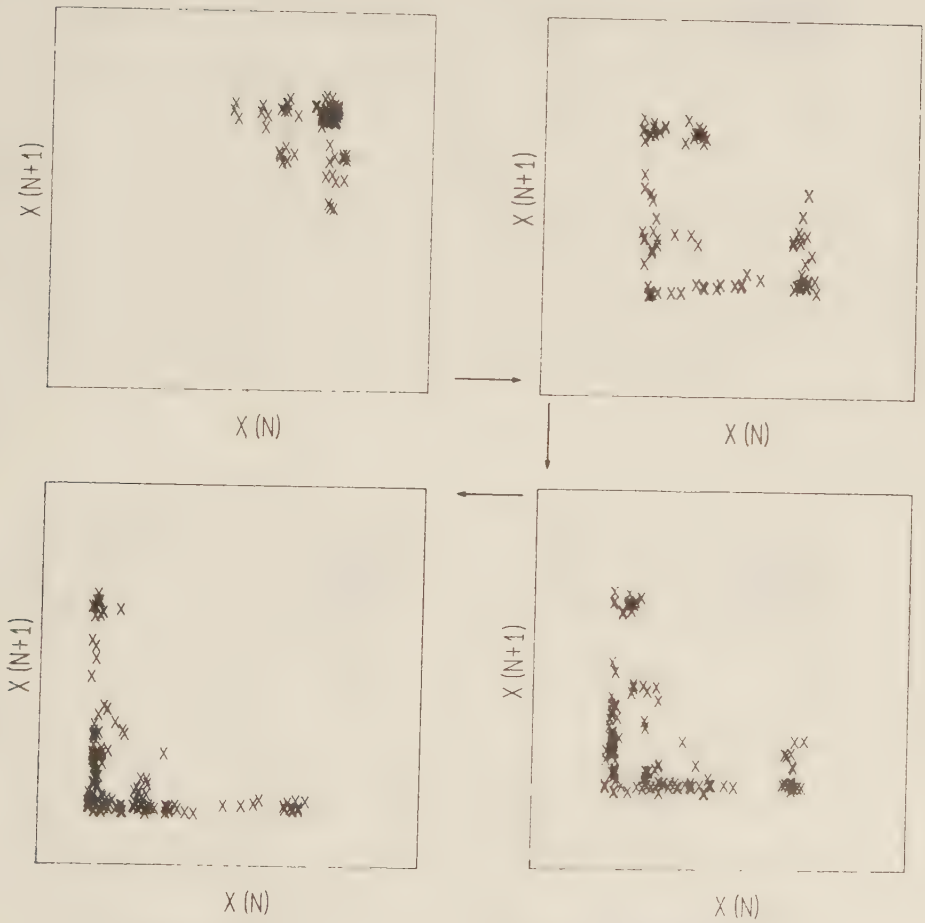


Abb. 62) Poincare-Abbildung der Attraktoren aus Abb.61

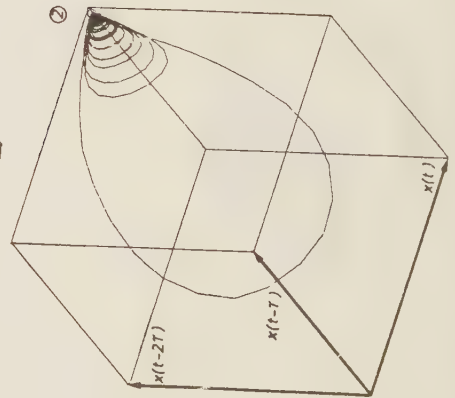
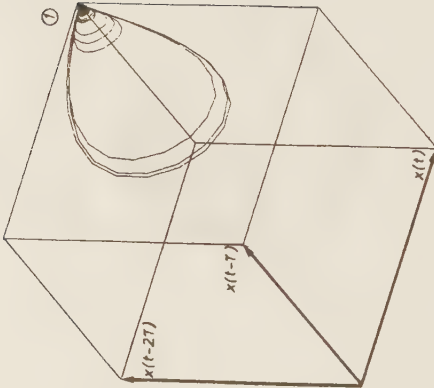
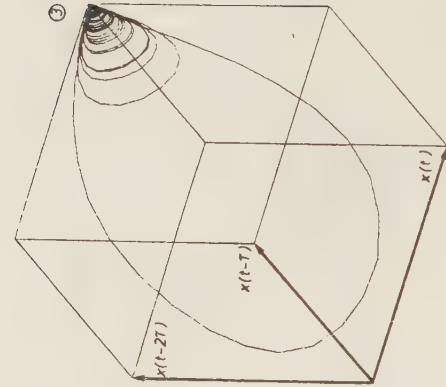


Abb. 63) 3D-Darstellung der Zeitserien aus Abb 23

Seltene Attraktoren weisen eine fraktale Dimension auf, die sich dadurch auszeichnet, dass sie kleiner ist, als die ganzzahlige topologische Dimension des Phasenraumes, in dem sie eingebettet sind. Nach Kaplan und Yorke soll eine Korrelation zwischen dieser Dimension und dem charakteristischen Ljapunovexponenten existieren (Far 81). Zur Bestimmung der fraktalen Dimension aus experimentellen Daten ist in neuerer Zeit ein Vorschlag entwickelt worden, der eine Anwendbarkeit auf die eigenen Experimente möglich erscheinen lässt.

Die Berechnung der fraktalen Dimension D_f von Attraktoren erfolgt über

$$D_f = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\log n(r)}{|\log r|}$$

wobei der N-dimensionale Phasenraum unterteilt wird in N-dimensionale Kugeln mit dem Radius r, und n die Anzahl der Kugeln ist, die notwendig zu einer vollständigen Überdeckung des Attraktors mit denselben ist.

Zur Bestimmung der fraktalen Dimension aus experimentellen Daten wurde von Malraison et al. ein Formalismus angewandt, der auf einer Entwicklung von Grassberger und Procaccia basiert (Mal 83). Danach kann D_f erhalten werden aus dem asymptotischen Verhalten r^{-D_f} der integralen Korrelationsfunktion

$$C(r) = \lim_{K \rightarrow \infty} \frac{1}{K^2} \sum_{i,j=1}^K H(r - \|X_i - X_j\|)$$

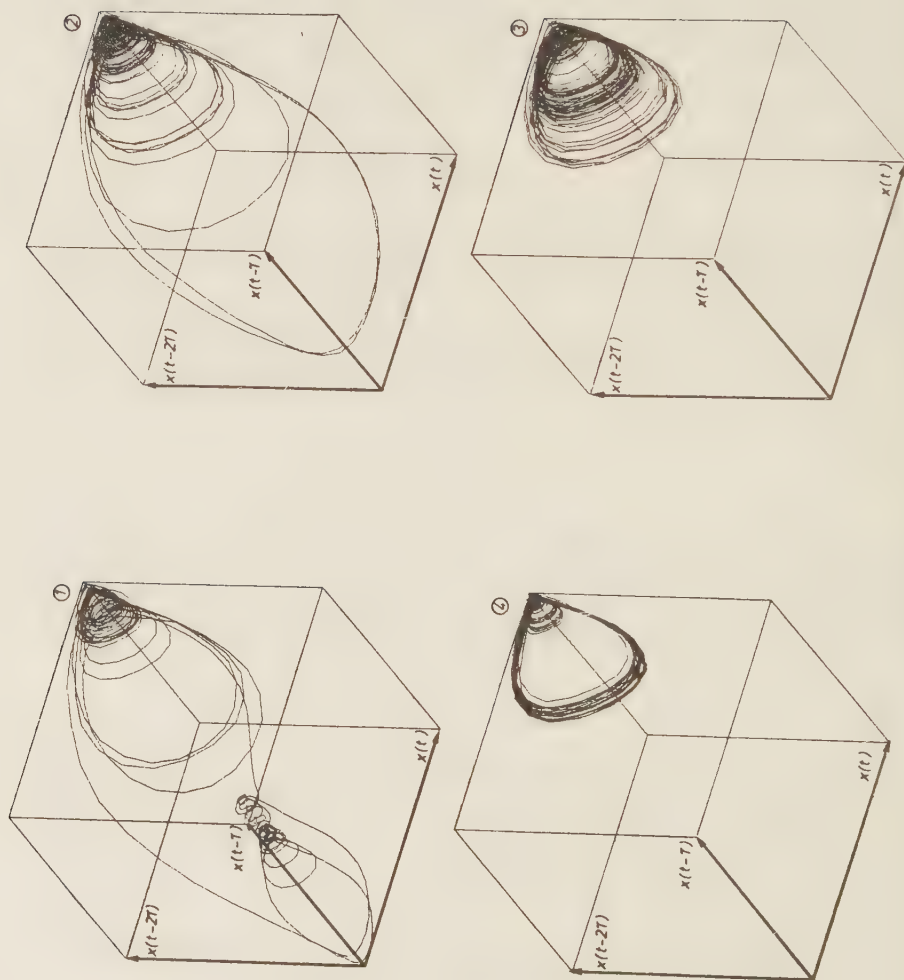
wobei r hier die Abstandsvariable auf der Trajektorie im Phasenraum, H die Deltafunktion und K die Anzahl der Messpunkte einer Zeitserie darstellt. Aus der Letzteren wird jetzt erneut ein N-dimensionaler Phasenraum über die Koordinaten $u(t)$, $u(t-\tau)$, $u(t-2\tau)$, ..., $u(t-(N-1)\tau)$ entwickelt und die Korrelation der Messpunkte in jede Raumrichtung unter Variation des Abstandsparameters r überprüft. Die Überprüfung der Korrelation erfolgt dabei über den Ausdruck

$$\|X_i - X_j\| = \sum_{m=0}^{m=N-1} \left\{ u_i(t + m\tau) - u_j(t + m\tau) \right\}$$

Aus der doppelt-logarithmischen Auftragung $\log r$ gegen $\log C(r)$ kann aus der Steigung der Korrelationsfunktion die fraktale Dimension erhalten werden. Diese ist dabei asymptotisch abhängig von der Dimension N des Phasenraumes, während sie unabhängig vom Wert von τ ist. Die Mindestanzahl an verarbeiteten Messpunkten K sollte bei ca. 15000 liegen. Die Autoren zeigen experimentell, dass über dieses Vorgehen eindeutig zwischen stochastischem und deterministischem Chaos unterschieden werden kann.

Die Entwicklung der Software zur Berechnung der fraktalen Dimension nach dieser Methode kann somit relativ einfach über eine Erweiterung der bereits existierenden Programme zur Darstellung der Attraktoren erfolgen.

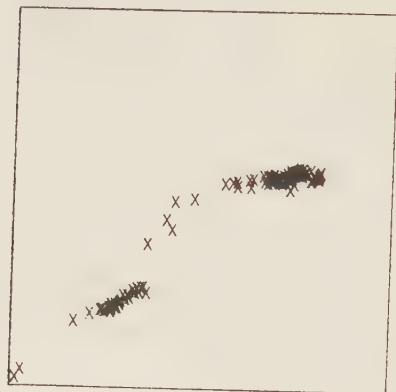
Eine chemische Interpretation der fraktalen Dimension, wie sie von Pfeifer et al.



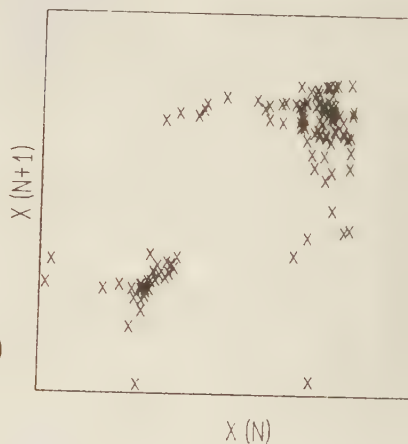
POINCARÉ

--SCHNITT

-ABBILDUNG



①



②

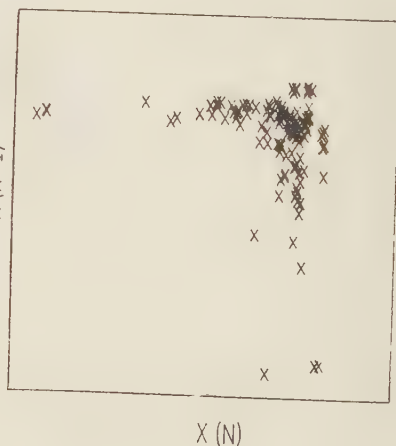
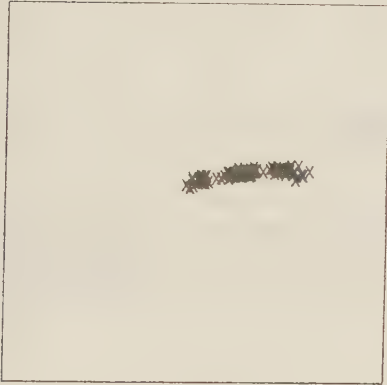


Abb. 65) Poincaré-Schnitte und -Abbildungen der Attraktoren aus Abb.64 (s. auch folgende Seite)

POINCARÉ

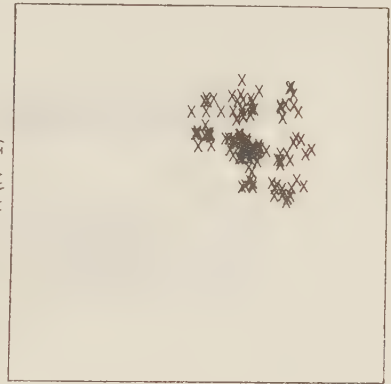
-SCHNITT

-ABBILDUNG

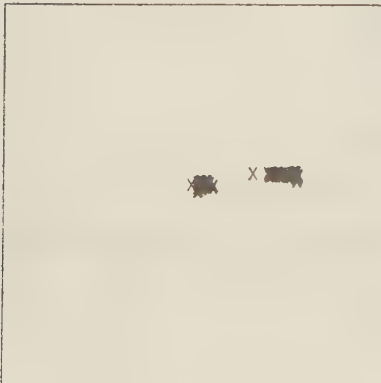


$X(N+1)$

③

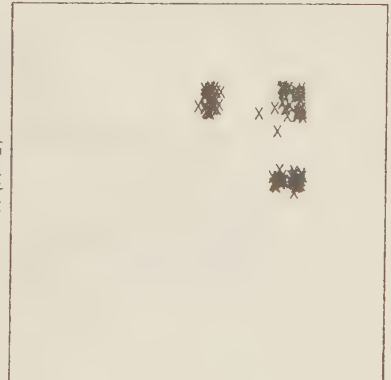


$X(N)$

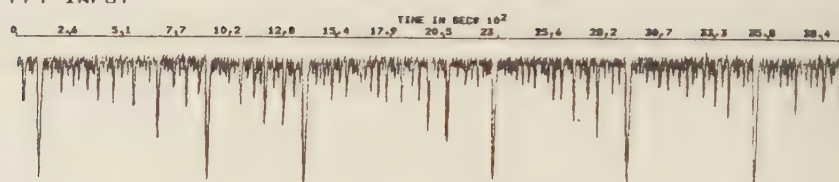


$X(N+1)$

④

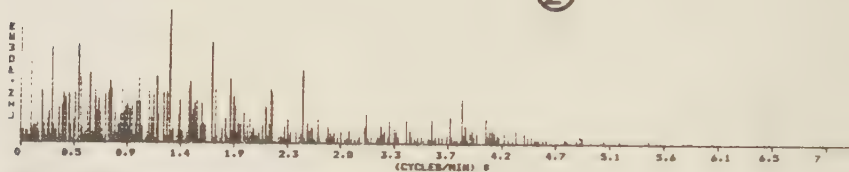


$X(N)$

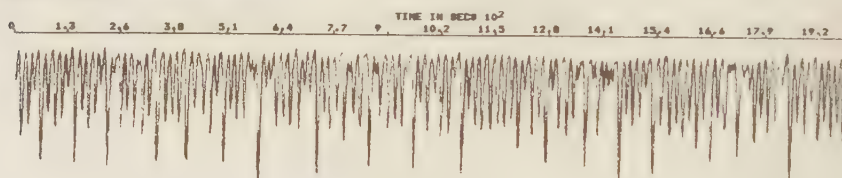


FFT RESULTS: POWER SPECTRUM

②

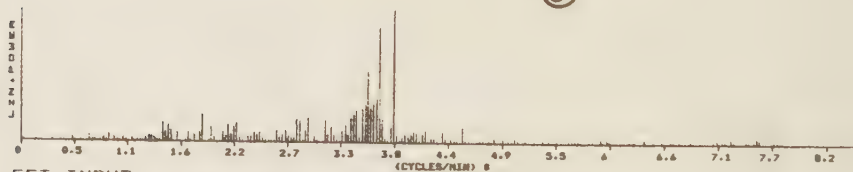


FFT INPUT

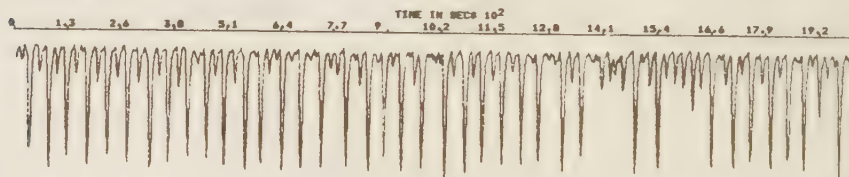


FFT RESULTS: POWER SPECTRUM

③

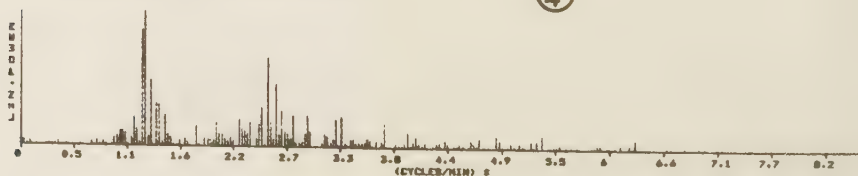


FFT INPUT



FFT RESULTS: POWER SPECTRUM

④



schon zur Bestimmung der Oberfläche von Katalysatoren angewandt wurde (Pfei 83), könnte möglicherweise auch in Bezug auf die heterogenen Oszillationen hilfreich sein. Vergegenwärtigt man sich die Modellvorstellung der während der Oszillationsprozesse lokal unterschiedlich agierenden Katalysatoroberfläche, so sollte die fraktale Dimension ein Mass für die Heterogenität dieser Oberflächenprozesse darstellen.

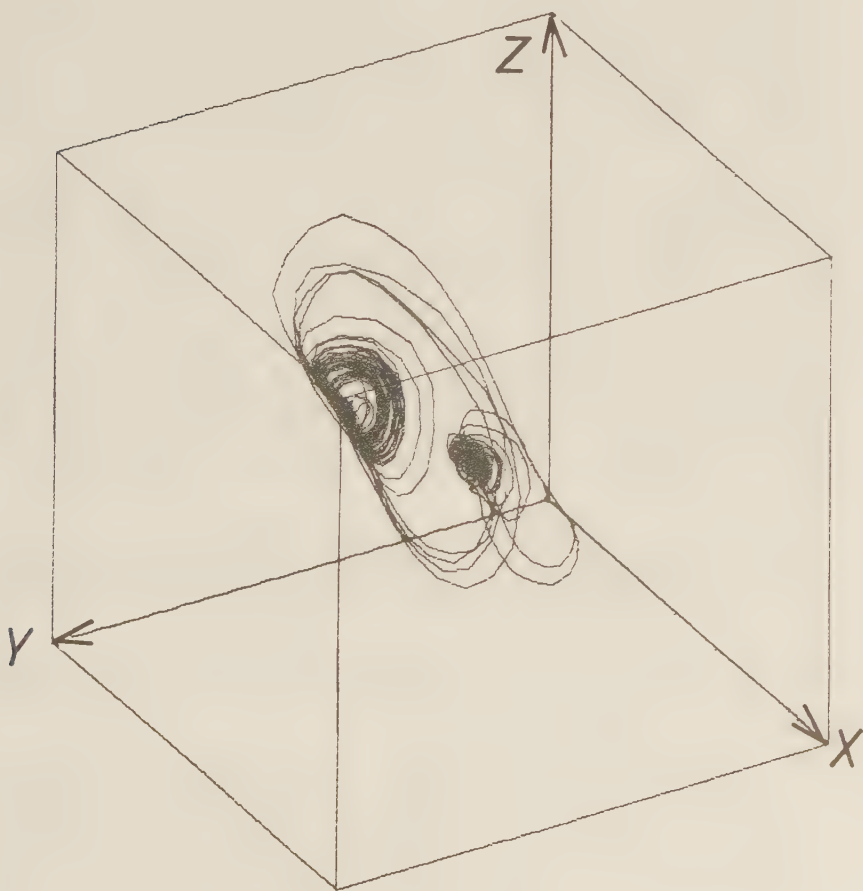


Abb. 67) 3D-Darstellung des Oszillationsmusters mit Sprung auf ein zweites Reaktionsniveau

7. ZUSAMMENFASSUNG

Gegenstand der experimentellen Untersuchung war die CO-Oxidation an Pd-dotierten NaX-Zeolithen. Hierbei wurde erstmalig die Dynamik der Reaktion in Abhängigkeit von der Palladium-Kristallitdichte im Träger untersucht. Auf diese Weise konnten Hinweise über die Art der Koordination der an den einzelnen Metallteilchen stattfindenden Oszillationen erhalten werden.

Die Synthese der Katalysatoren mit unterschiedlichem Pd-Gehalt erfolgte durch Austausch der im Zeolithen zur Ladungskompensation vorhandenen Na-Ionen mit kationischen Pd-Tetramminkomplexen. Eine anschliessende Autoreduktion durch Zersetzung des Amminkomplexes lieferte je nach Reduktionsbedingungen im Mittel 40 bzw. 100 Å grosse Pd-Kristallite. Die Auswertung elektronenmikroskopischer Aufnahmen ergab deren homogene, relativ zum Zeolithgerüst zufällige Verteilung im Träger. Über Elektronenbeugung wurden die Pd-Kristallite als Einkristalle charakterisiert, die, nachgewiesen durch ESCA-Messungen, im Inneren der Zeolithmatrix lokalisiert sind.

Die Durchführung der CO-Oxidation erfolgte mit Hilfe eines differentiellen Strömungsreaktors im Temperaturbereich von 130 bis 250°C bei 0.2 bis 5 Vol% CO im Eduktstrom. Oszillationen traten dabei zwischen 130 und 220°C auf einem oberen Umsatzniveau von 95-98 % auf, wobei zwischen 130 und 170°C nicht-periodische Multistabilitäten und Hystereseeffekte beobachtet wurden.

Die Schwingungen zeichneten sich durch einen synchronen Abfall der CO₂-Konzentration und der Katalysatortemperatur bei gleichzeitigem Anstieg des CO-Signals aus. Charakteristisch für die Form der Schwingungen ist ein Oszillationsmuster mit Selbstähnlichkeit, dessen Amplitude und Periodenlänge mit steigender CO-Konzentration ein Maximum durchlaufen und unter Abnahme der Selbstähnlichkeit in ein chaotisches Muster übergehen. Eine deutliche Zunahme der Amplitudenhöhe ergab sich unter Einsatz von Katalysatoren mit steigender Pd-Kristallitdichte.

Eine Verminderung der Schüttmenge bewirkte nach Überschreiten einer kritischen Amplitudenhöhe der Schwingungen eine autonome Änderung des Oszillationsmusters. Periodische Multistabilitäten zeigten sich im Wesentlichen bei Verwendung von Katalysatoren mit kleiner Pd-Teilchengrösse.

Es wurden Hinweise dafür gefunden, dass während der Oszillationen die Katalysatoroberfläche lediglich in begrenzten Teilbereichen homogen agiert, d.h. dass nichtreaktives, stationäres und oszillierendes Verhalten sogar möglicherweise nebeneinander stattfinden kann:

- Lediglich unter der genannten Annahme ist es zu erklären, dass grössere Umsatzausfälle bei einer steigenden Kristallitdichte (Gesamtmetalloberfläche) anzutreffen sind, da hierdurch eine verstärkte Kooperation der Pd-Kristallite wegen des verringerten Abstands möglich wird.
- Auch der leichter stattfindende Löschprozess der Reaktion unter Hystereseebedingungen an Katalysatoren mit höherer Pd-Kristallitdichte wird

so verständlich.

Als Ursache für die Oszillationen wird ein zyklischer Wechsel von Oxidations- und Reduktionsprozessen der Metallphase angenommen. Ein oxidiertes Pd-Kristallit fällt als katalytisch aktives Zentrum aus, wird jedoch unter den untersuchten Reaktionsbedingungen durch adsorbiertes Kohlenmonoxid wieder reduziert. Hinweise auf diese Vorgänge lieferten Debye-Scherrer-Aufnahmen der Katalysatoren, die nach ihrem Einsatz im Reaktor unterschiedlich stark ausgeprägte PdO-Reflexe zeigten. Gezielte Oxidations- und Reduktionsversuche an den Katalysatoren sowie elektronenmikroskopische Untersuchungen unterstützten diese Annahme.

Ein Modellvorschlag für die Ursache der Oszillationen beschreibt den Synchronisationsprozess zwischen den verschiedenen Pd-Kristalliten über die Ausbreitung einer über den Katalysator laufenden CO-Konzentrationswelle, die an den für die Reaktion ausgefallenen Zentren entsteht.

In Verbindung mit diesen, auf der Katalysatoroberfläche stattfindenden Prozessen wird ein Oberflächenspiel diskutiert, mit dem ein Oszillationsmuster mit Selbstähnlichkeit erzeugt werden kann. Über veränderte Nachbarschaftskopplungen können damit Muster unterschiedlicher Amplituden und Periodenlängen sowie veränderter Selbstähnlichkeit simuliert werden.

Über die rechnergestützte Datenverarbeitung konnte gezeigt werden, dass die komplexen Oszillationen chaotischen Attraktoren zugeordnet werden können, die mit einer Mindestanzahl von drei Variablen beschreibbar sein sollten. Die Darstellung der Zeitserien im Phasenraum erwies sich dabei als gutes Hilfsmittel zur Klassifizierung sonst visuell schwer unterscheidbarer Muster. Sie kann weiterhin als Grundlage zur Berechnung der fraktalen Dimension der Attraktoren dienen, die ein Maß für das Chaos darstellt. Poincaré-Abbildungen dienen zur Rückübersetzung der katalytischen Abläufe in Spielvorschriften des Oberflächenspiels.

Die in dieser Arbeit erhaltenen experimentellen Ergebnisse bieten zusammen mit den Aussagen der nach neuen theoretischen Ansätzen durchgeführten Auswertung eine Grundlage zur weiteren Untersuchung der Dynamik der CO-Oxidation auf molekularer Ebene.

8. LITERATURHINWEISE

Die Angabe der Literaturhinweise erfolgt im Text über die ersten drei Buchstaben des in der Veröffentlichung an erster Stelle genannten Autors und des Erscheinungsjahres. Sie werden hier in alphabetischer Reihenfolge genannt.

- (Adl 81) Adlhoch, W., Lintz, H-G., Weisker, T., Surf.Sci., 103, 576 (1981)
- (Bad 82) Bader, S.D., Richter, L., Orent, T.W., Surf.Sci., 115, 501 (1982)
- (Bar 81) Barkowski, D., Haul, R., Kretschmer, U., Surf.Sci., 107, L329 (1981)
- (Bay 75) Bayer, G., Wiedemann, H.G., Thermochim. Acta, 11, 79 (1975)
- (Bel 77) Belyaev, V.D., Slin'ko, M.M., Slin ko, M.G., Proc.Int.Congr.Catal.6th Chem.Soc., Vol 2, 758 (1977)
- (Ber 80) Berge, P., Dubois, M., Manneville, P., Pomeau, Y., J. de Physique, Lettres, 41, L-345 (1980)
- (Ber 81) Bergeret, G., Gallezot, P., Imelik, B., J.Phys.Chem., 85, 411 (1981)
- (Beu 72) Beusch, H., Fieguth, P., Wicke, E., Chem.Eng.Techn., 44, 445 (1972)
- (Boi 80) Boiteux, A., Hess, B., Proc. of Discussion Meeting, Kinetics of Physicochemical Oscillations, Aachen 1979, S. 370
- (Boi 80) Boissonade, J., De Kepper, P., J.Phys.Chem., 84, 501 (1980)
- (Bre 74) Breck, D.W., Zeolite Molecular Sieves, New York (1974)
- (Cam 77) Campbell, C.T., Foyt, D.C., White, J.M., J.Phys.Chem., 81, 491 (1977)
- (Con 77) Conrad, H., Ertl, G., Küppers, J., Latta, E.E., Surf.Sci., 65, 235 und 245 (1977)
- (Cox 83) Cox, M.P., Ertl, G., Imbihl, R., Rüstig, J., Surf.Sci., 134, L517 (1983)
- (Cox) Cox, M.P., Ertl, G., Imbihl, R., Rüstig, J., submitted to Phys.Rev.Letters
- (Dag 76) Dagonnier, R., Nuyts, J., J.Chem.Phys., 65, 2061 (1976)
- (Dau 73) Dauchot, J.P., Van Cakenberghe, J., Nature (Phys.Science), 246, 61 (1973)
- (Dav 81) Davies, P.W., Lambert, R.M., Surf.Sci., 111, L671 (1981)
- (D'N 82) D'Netto, G.A., Schmitz, R.A., Ind.Eng.Chem.Fundam., preprint 1983
- (Dre 82) Dress, A., Jaeger, N.I., Plath, P.J., Theoret.Chim. Acta, 61, 437 (1982)
- (Dre) Dress, A., pers. Mitteilung
- (Ebe 76) Ebelin, W., Strukturbildung bei irreversiblen Prozessen, Leipzig 1976
- (Eck 81) Eckmann, J.P., Rev. of Modern Physics, 53, 643 (1981)
- (Ede 79) Edelson, D., Noyes, R.M., Field, R.J., Int.J.Chem.Kinet., 11, 155 (1979)
- (Eig 78) Eigenberger, G., Chem.Eng.Sci., 33, 1263 (1978)
- (Ele 81) Eley, D.D., Moore, P.B., Surf.Sci., 111, 325 (1981)
- (Eng 79) Engel, T., Ertl, G., Adv. in Catalysis, 28, 2 (1979)
- (Eng 78) Engel, T., J.Chem.Phys., 69, 373 (1978)

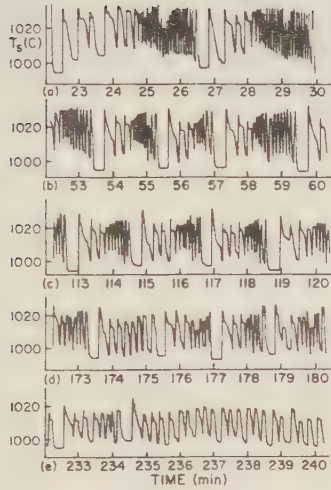
- (Eps 83) Epstein, I.R., Kustin, K., De Kepper, P., Orban, M., Spektrum der Wissenschaft, 5, 98 (1983)
- (Ert 72) Ertl, G., Koch, J., Adsorption-Desorption Phenomena, Ed.: Ricca, F., Academic Press, New York, 345 (1972)
- (Ert 82) Ertl, G., Norton, P.R., Rüstig, J., Phys.Rev.Lett., 49, 177 (1982)
- (Exn 80) Exner, D., Jaeger, N., Schulz-Ekloff, G., Chem.Ing.Tech., 52, 734 (1980)
- (Exn 82) Exner, D., Jaeger, N., Möller, K., Schulz-Ekloff, G., J.Chem.Soc.Trans., 1, 78 (1982)
- (Exn 82a) Exner, D., Jaeger, N.I., Möller, K., Nowak, R., Schrübbers, H., Schulz-Ekloff, G., Ryder, P., Metal Microstructures in Zeolites, Ed.: Jacobs, P.A., et al, Amsterdam, 205 (1982)
- (Exn 83) Exner, D., Jaeger, N.I., Novak, R., Schulz-Ekloff, G., Ryder, P., Proc. 6th Int. Congr. Zeolite Conf., Ed.: Bisio, A., Olson, D.H., Guildford 1983
- (Exn) Exner, D., pers. Mitteilung
- (Far 82) Farmer, J.D., Physica 4D, 366 (1982)
- (Fei 80) Feigenbaum, F., Los Alamos Science, Summer 1980, 5
- (Fli 74) Flicker, M., Ross, J., J.Chem.Phys., 60, 3458 (1974)
- (Fly 80) Flytzani-Stephanopoulos, M., Schmidt, L.D., Caretta, R., J.Catal., 64, 346 (1980)
- (Fra 83) Franck, K.R., Lintz, H-G., Tufan, G., J.Catal., 79, 466 (1983)
- (Fra 54) Franck, U.F., Habilitationsschrift, Göttingen 1954
- (Fra 64) Franck, U.F., Ber.d.Bunsenges.Phys.Chem., 68, 875 (1964)
- (Fra 67) Franck, U.F., Ber.d.Bunsenges.Phys.Chem., 71, 789 (1967)
- (Fra 78) Franck, U.F., Angew. Chem., 90, 1 (1978)
- (Fro 81) Froehling, H., Crutchfield, J.P., Farmer, J.D., Packard, N.H., Shaw, R., Physica 00D, (1981)
- (Gin 75) Ginzberg, S.I., Analytical Chemistry of Platinum Metals, Jerusalem, (1975)
- (Gme 42) Gmelin, Bd. 65, 257 (1942)
- (Gui 68) Guiot, J.M., J.Appl.Phys., 39, 3509 (1968)
- (Hab 84) Haberditzl, A., Jaeger, N., Plath, P.J., Zeitschrift f. Phys. Chem., 265, 449 (1984)
- (Hak 82) Haken, H., Synergetik, Springer 1982
- (Han 75) Handbook of Chemistry and Physics, Ed.: Weast, C., 56th Edition 1975/76
- (Har 73) Hartley, F.R., The Chemistry of Pd and Pt, London, 7 (1973)
- (Hof 82) Hofstatter, D.R., Spektrum der Wissenschaft, 1, 7 (1982)
- (Hud 81) Hudson, J.L., Mankin, J.C., J.Chem.Phys., 74, 6171 (1981)
- (Hud 81a) Hudson, J.L., Mankin, J., McCullough, J., Lamba, P., in: Nonlinear Phenomena in Chem. Dynamics, Ed.: Vidal, C., et al, Springer 1981, S. 44

- (Hud 84) Hudson, J.L., Rössler, O.E., preprint 1984
- (Hug 72) Hugo, P., Jakubith, M., Chem.Eng.Techn., 44, 383 (1972)
- (Imb 84) Imbihl, R., Dissertation München (1984)
- (Jae 81) Jaeger, N.I., Plath, P.J., van Raaij, E., Z.Naturforsch., 36a, 395 (1981)
- (Jae 81a) Jaeger, N.I., Möller, K., Plath, P.J., Z.Naturforsch., 36a, 1012 (1981)
- (Jen 80) Jensen, K.F., Ray, W.H., Chem.Eng.Sci., 35, 2439 (1980)
- (Jen 82) Jensen, K.F., Ray, W.H., Chem.Eng.Sci., 37, 1387 (1982)
- (Kal 83) Kal, S., Müller, St., Ross, J., J.Phys.Chem., 87, 806 (1983)
- (Kei 78) Keil, W., Dissertation, Münster 1978
- (Kei 80) Keil, W., Wicke, E., Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 84, 377 (1980)
- (Kur 80) Kurtanek, Z., Sheintuch, M., Luss, D., J.Catal., 66, 11 (1980)
- (Lad 81) Ladas, S., Poppa, H., Boudart, M., Surf.Sci., 102, 151 (1981)
- (Li, 75) Li, T.Y., York, J.A., Amer.Math.Monthly, 82, 98 (1975)
- (Lib 80) Libchaber, A., Maurer, J., Journal de Physique, Colloque 41, C3-51 (1980)
- (Lia 82) Liao, P.C., Wolf, E.E., Chem.Eng.Comm., 13, 315 (1982)
- (Lor 63) Lorenz, E.N., J.Atmosph.Sci., 20, 130 (1963)
- (Mal 83) Malraison, B., Atten, P., Berge, P., Dubois, M., Journal de Physique, Lettres, 44, L-897 (1983)
- (Man 82) Mankin, J., Lamba, P., Hudson, J.L., ACS Symp.Ser., 196, 145 (1982)
- (Mat 74) Matsuzaki, J., Nakajima, T., Liebafsky, H.A., Faraday Symp. Chem. Soc., 9, 55 (1974)
- (Mau 79) Maurer, J., Libchaber, A., Journal de Physique, Lettres, 40, L-419 (1979)
- (Mau 80) Maurer, J., Libchaber, A., Journal de Physique, Lettres, 41, L-515 (1980)
- (May 83) Mayer-Kress, G., Dissertation, Stuttgart 1983
- (May 83a) Mayer-Kress, G., Bild der Wissenschaft, 4, 14 (1983)
- (McC 75) McCarthy, E., Zahradnik, J., Kuczynski, G.C., Carberry, J.J., J.Catal., 39, 29 (1975)
- (McK 32) McKinney, P.V., J.Am.Soc., 54, 4498 (1932)
- (McK 33) McKinney, P.V., J.Am.Soc., 55, 3626 (1933)
- (Möl 78) Möller, K., Wildeboer, G., unveröffentlichter Projektabschlussbericht, Universität Bremen 1978
- (Möl 79) Möller, K., Staatsexamensarbeit Universität Bremen, 1979
- (Muk 83) Mukesh, D., Kenney, C.N., Morton, W., Chem.Eng.Sci., 38, 69 (1983)
- (Ols 77) Olsen, F.L., Degn, H., Nature, 267, 177 (1977)
- (Ore 82) Orent, T.W., Bader, S.D., Surf.Sci., 115, 323 (1982)
- (Ost 76) Ostermaier, J.J., Katzer, J.R., Manogue, W.H., J.Catal., 41, 277 (1976)

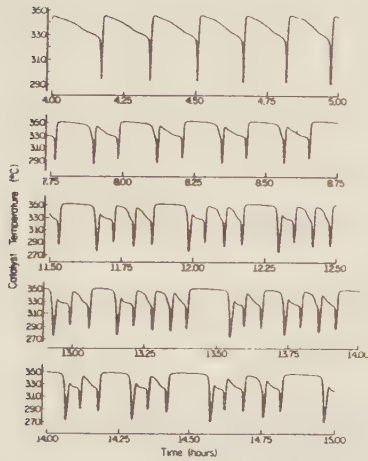
- (Pac 80) Packard, N.H., Crutchfield, J.P., Farmer, J.D., Shaw, R.J., Phys.Rev. Letters, 45, 712 (1980)
- (Pal 75) Palczewska, W., Adv.Catal., 24, 245 (1975)
- (Par 78) Paryczak, T., Jozwiak, W.K., Goralski, J., J.Chromatography, 155, 9 (1978)
- (Pal 75) Palazov, A., Chang, C.C., Kokes, R.J., J.Catal., 36, 338 (1975)
- (Pfe 83) Pfeiffer, P., Avnir, D., J.Chem.Phys., 79, 3558 (1983)
- (Pri 78) Prigogine, I., Angew.Chem., 90, 704 (1978)
- (Pus 84) Puszynski, J., Hlavacek, V., Chem.Eng.Sci., 39, 681 (1984)
- (Rat 80) Rathousky, J., Puszynski, J., Hlavacek, V., Z.Naturforsch., 35a, 1238 (1980)
- (Rat 82) Rathousky, J., Hlavacek, V., J.Catal., 75, 123 (1982)
- (Raj 80) Rajagopalan, K., Sheintuch, M., Luss, D., Chem.Eng.Comm., 7, 335 (1980)
- (Raj 83) Rajagopalan, K., Luss, D., Chem.Eng.Sci., 38, 473 (1983)
- (Rie 81) Riekert, L., Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 85, 297 (1981)
- (Rös 76) Rössler, O.E., Z.Naturforsch., 31a, 259 (1976)
- (Rös 76a) Rössler, O.E., Z.Naturforsch., 31a, 1664 (1976)
- (Rou 80) Roux, J.C., Rossi, A., Bachelart, S., Vidal, C., Phys.Letters, 77A, 391 (1980)
- (Rou 81) Roux, J.C., Rossi, A., Bachelart, S., Vidal, C., Physica 2D, 395 (1981)
- (Rou 82) Roux, J.C., Simoyi, R.H., Swinney, L., submitted to Physica D, Dez.(1982)
- (Ruc 72) Ruckenstein, E., Petty, C.A., Chem.Eng.Sci., 27, 937 (1972)
- (Ruc 81) Ruckenstein, E., Chen, J.J., J.Catal., 70, 233 (1981)
- (Sal 81) Sales, B.C., Turner, J.E., Maple, M.B., Surf.Sci., 112, 272 (1981)
- (Sal 82) Sales, B.C., Turner, J.E., Maple, M.B., Surf.Sci., 114, 381 (1982)
- (Sau 82) Sault, A.G., Masel, R.I., J.Catal., 73, 294 (1982)
- (Schm 80) Schmitz, R.A., Renola, G.T., Zioudas, A.P., Publ.Math.Res.Cent., Univ. Wisconsin, Madison, 44, 177 (1980)
- (Schm 83) Schmitz, R.A., D'Netto, G.A., Razon, L.F., Brown, J.R., Proc. NATO Workshop on Chemical Instabilities, Austin 1983, Ed.: Reiderl, E.
- (Schr 83) Schrübbers, H., Dissertation, Universität Bremen, (1983)
- (Schu 82) Schulz-Ekloff, G., Wright, D., Grunze, M., Zeolites, 2, (1982)
- (Schu 83) Schuster, H., Gerhardt, M., Diplomarbeit, Bielefeld (1983)
- (See 84) Seebauer, E.G., Vohs, J.M., Masel, R.I., Ind.Eng.Chem.Fundam., 23, 19 (1984)
- (Sha 81) Shaw, R., Z.Naturforsch., 36a, 80 (1981)
- (She 77) Sheintuch, M., Schmitz, R.A., Catal.Rev.Sci.Eng., 15, 107 (1977)
- (She 81) Sheintuch, M., Pismen, L.M., Chem.Eng.Sci., 36, 489 (1981)

- (She 81a) Sheintuch, M., Luss, D., J.Catal., 68, 245 (1981)
- (Sli 78) Slin'ko, M.G., Slin'ko, M.M., Catal.Rev.Sci.Eng., 17, 119 (1978)
- (Sli 84) Slin'ko, M.M., Ukharskii, A.A., Proc.8th Congr.Catal., Berlin (1984)
- (Sto 82) Stoukides, M., Vayenas, C.G., J.Catal., 74, 266 (1982)
- (Sto 82) Stoukides, M., Seimanides, S., Vayenas, C., ACS Symp.Ser. 196, 165 (1982)
- (Sve 84) Svensson, P., Diplomarbeit, Universität Bremen (1984)
- (Swi 78) Swinney, H.L., Gollub, J.P., Physics today, 8, 41 (1978)
- (Suh 81) Suhl, H., Surf.Sci., 107, 88 (1981)
- (Tak 83) Takoudis, C.G., Schmidt, L.D., J.Catal., 84, 235 (1983)
- (Tak 83) Takoudis, C.G., Schmidt, L.D., J.Phys.Chem., 87, 964 (1983)
- (Tso 79) Tsotsis, T.T., Schmitz, R.A., 72nd Annual Meeting of the AIChE 1979, Paper No. 109d
- (Tso 81) Tsotsis, T.T., Chem.Eng.Commun., 11, 27 (1981)
- (Tso 82) Tsotsis, T.T., Rao, V.U.S., Polinski, L.M., AIChE Journal, 28, 847 (1982)
- (Tur 81) Turner, J.E., Sales, B.C., Maple, M.B., Surf.Sci., 109, 591 (1981)
- (Tur 81a) Turner, J.E., Sales, B.C., Maple, M.B., Surf.Sci., 103, 54 (1981)
- (Tur 81b) Turner, J.S., Roux, J.C., McCormick, W.D., Swinney, H.L., Phys.Ltt., 85a, 9 (1981)
- (Ukh 81) Ukharskii, A.A., Slin'ko, M.M., Berman, A.D., Krylov, O.V., translated from Kinetikai Kataliz, 22,1353 (1981)
- (Var 78) Varghese, P., Carberry, J.J., Wolf, E.E., J.Catal., 55, 76 (1978)
- (Vay 80) Vayenas, C.G., Lee, B., Michaels, J., J.Catal., 66, 36 (1980)
- (Vay 81) Vayenas, C.G., Georgakis, C., Michaelis, J., Tormo, J., J.Catal., 67, 3548 (1981)
- (Vay 82) Vayenas, G., Michaels, N., Surf.Sci., 120, L405 (1982)
- (Vel 80) Velarde, G., Normand, Chr., Spektrum der Wissenschaft, 9, 119 (1980)
- (Vid 81) Vidal, C., Chaos and Order in Nature, Ed.: Haken, H., Springer, 69 (1981)
- (Wei 80) Weigel, H., Dissertation Universität Bremen, 1980
- (Wei 83) Weissmann-Wenocur, D.L., Shek, M.L., Stefan, P.M., Lindau, I., Spicer, W.E., Surf.Sci., 127, 513 (1983)
- (Wic 74) Wicke, E., Chemie Ing.Tech., 46, 365 (1974)
- (Wic 80) Wicke, E., Kummann, P., Keil, W., Schiefler, J., Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 84, 315 (1980)
- (Win 72) Winfree, A.T., Science, 175, 634 (1972)
- (Zun 78) Zuniga, J.E., Luss, D., J.Catal., 53, 312 (1978)

ANHANG

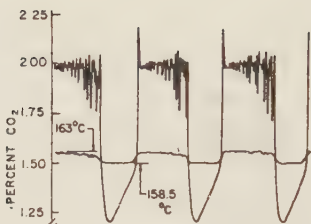


a)

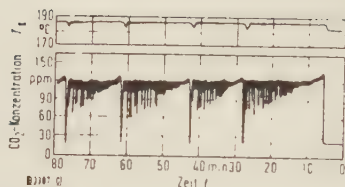


b)

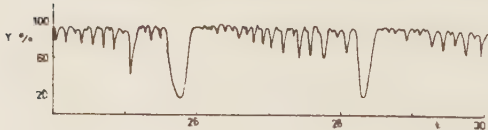
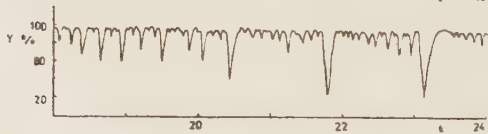
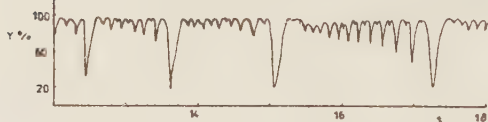
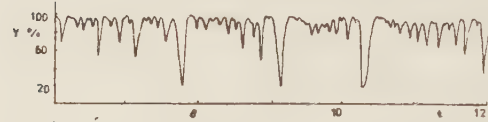
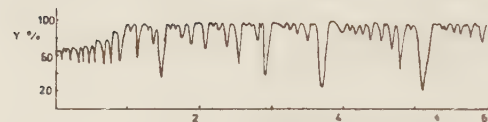
1. Autonome Strukturänderung des Oszillationsmusters
 - a) bei der Ammoniakoszillation an Pt-Drähten bei Flytzani-Stephanopoulos et al (Fly 80)
 - b) bei der Wasserstoffoxidation an einer Ni-Scheibe bei Schmitz et al (Schm 80)



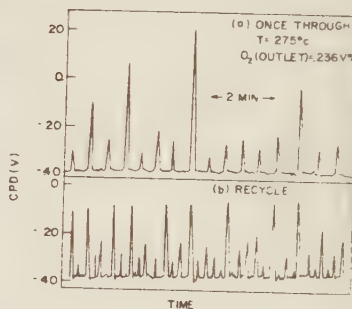
a)



b)



c)



d)

2. Komplexe Oszillationsmuster

- a) bei der CO-Oxidation an Pt-Träger-Katalysatoren bei Lia und Wulf (Lia 82)
- b) bei der CO-Oxidation an einem Einzelkorn eines Pt-Träger-Katalysators bei Beusch et al (Beu 72)
- c) bei der CO-Oxidation an einem Pd-imprägnierten Träger-Katalysator bei Rathousky et al (Rat 80)
- d) bei der Wasserstoff-Oxidation an einer Ni-Scheibe bei Kurtanek et al (Kur 80)

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Betreuung von Prof. Dr. N.I. Jaeger und Dr. P.J. Plath durchgeführt, denen ich für die fruchtbare Zusammenarbeit mit zahlreichen anregenden Diskussionen herzlich danken möchte.

Ebenso gilt mein Dank den Mitarbeitern der Forschungsgruppe "Angewandte Katalyse", die über viele fachliche und ausserfachliche Gespräche ein angenehmes Arbeitsklima entstehen liessen. Hier möchte ich besonders Dieter Exner danken, der mir sehr viel durch die Erstellung der Rechnerprogramme, deren Diskussion und durch Unterstützung bei der Übertragung auf den Grossrechner geholfen hat.

Für ihre Hilfe bei den elektronenmikroskopischen Untersuchungen möchte ich Ruth Nowak danken.

Viele hilfreiche Diskussionen zur Theorie der dynamischen Systeme erfolgten mit Gottfried Mayer-Kress, der darüber hinaus auch bei der Erstellung der Rechnerprogramme eine grosse Unterstützung war.

Den Mitarbeitern des Rechenzentrums möchte ich für die Hilfe bei der Übertragung der Messdaten und Programme und deren Weiterentwicklung danken.

Den technischen Mitarbeitern im Fachbereich Chemie möchte ich meinen Dank für die gute Zusammenarbeit ausdrücken.

Den Studenten des Studiengangs Informatik danke ich für die tatkräftige Unterstützung und Geduld bei der Erstellung dieser Druckvorlage.

Besonderer Dank gilt der Stiftung Volkswagenwerk für finanzielle Unterstützung.

LEBENS LAUF

- 19.6. 1955 geboren in Büchen/Schleswig-Holstein
- 1962 - 66 Besuch der Grundschule in Büchen
- 1966 - 71 Besuch der Lauenburgischen Gelehrtenschule
zu Ratzeburg
- 1971 - 74 Beendigung der Schulausbildung mit dem Abitur am
Sozialwirtschaftlichen Gymnasium in Mölln
- 1974 - 79 Studium der Fächer Chemie und Deutsch
für das Lehramt an Gymnasien
an der Universität Bremen
- Oktober 1979 Erlangung des 1. Staatsexamens mit einer
Abschlussarbeit zum Thema
"Darstellung der historischen Entwicklung
der Begrifflichkeit in der Katalyse als ein
Beispiel für wissenschaftlichen Unterricht"
- Februar 1980 Beginn der vorliegenden Dissertation
in der Forschungsgruppe
"Angewandte Katalyse" unter
Betreuung von Prof. Dr. N.I. Jaeger und
Dr. P.J. Plath
- 1981 - 84 Finanzierung über die Stiftung Volkswagenwerk
im Zusammenhang mit dem Schwerpunkt "Synergetik".

